

**REAKTIONSMECHANISMUS UND KINETIK
VON ANTIOXIDANTEN BEI DER PHOTOGRAPHISCHEN
FARBENTWICKLUNG**

von
Gerhard Walter Loos
aus
Fürth/Bayern

**REAKTIONSMECHANISMUS UND KINETIK
VON ANTIOXIDANTEN BEI DER PHOTOGRAPHISCHEN
FARBENTWICKLUNG**

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Gerhard Walter Loos

aus

Fürth/Bayern

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung:

31.7.1975

Vorsitzender der kommissarischen

Promotionskommission:

Prof. Dr. H. Behrens

Erstberichterstatter:

Prof. Dr. W. Jaenicke

Zweitberichterstatter:

Prof. Dr. H. Hoffmann

Meinen lieben Eltern und
meiner lieben Frau gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 1973 bis bis Juli 1975 am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg bei Herrn Professor Dr. W. Jaenicke durchgeführt.

Ihm möchte ich an dieser Stelle für das interessante Thema, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen und sein sehr großes Interesse danken.

Besonders danken möchte ich auch Herrn Dr. U. Nickel für seine wertvollen Anregungen und die Unterstützung in vielen praktischen und theoretischen Fragen.

Herrn Professor Dr. H. Behrens danke ich dafür, daß er mir die Durchführung der Elementaranalysen ermöglicht hat, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums.

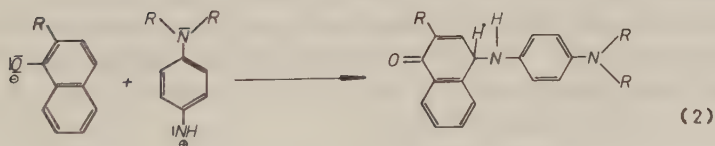
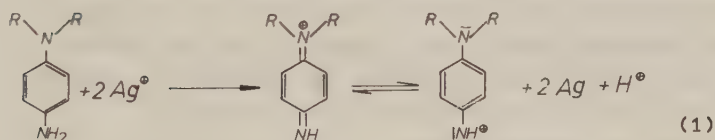
Inhaltsverzeichnis

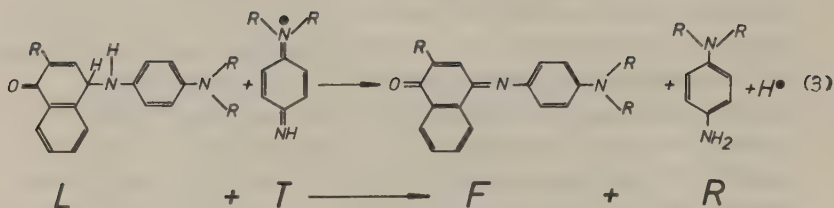
	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Experimentelles	7
2.1. Die Strömungsapparatur	7
2.1.1. Prinzip der Strömungsmethode	7
2.1.2. Beschreibung und Wirkungsweise der Apparatur	7
2.1.3. Beschreibung der Vorratsgefäße	11
2.2. Messungen am Spektralphotometer	12
2.3. Ansatz der Lösungen	13
3. Übersicht über die untersuchten Systeme	14
3.1. Antioxidantien	14
3.2. p-Phenylendiamine	16
4. Reaktionen der Chinondiimine	21
4.1. Die Deaminierung	21
4.2. Die Reaktionen mit Hydroxylamin und Hydrazin	23
4.3. Die Reaktionen mit Ascorbinsäure	29
4.3.1. Bestimmung des Reaktionsmechanismus	29
4.3.2. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten	33
4.3.3. Diskussion der Meßergebnisse	36
4.3.4. pH-Abhängigkeit	39
4.4. Die Reaktionen mit Sulfit	41
4.4.1. Bestimmung des Reaktionsmechanismus	41
4.4.2. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten	44
4.4.3. Identifizierung der Zwischenverbindung	46
4.4.4. pH-Abhängigkeit	51
4.4.5. Einfluß der Substituenten	53
4.4.6. Vergleich der Antioxidantien	55
5. Präparativer Teil	56
5.1. Hergestellte Substanzen	51
5.2. Reaktionsmechanismen	58
5.2.1. Die Herstellung von N,N-Dialkyltoluidinen und -xylidinen	58
5.2.2. Die Einführung einer zweiten stickstoff- haltigen und reduzierbaren Gruppe	59

5.2.3.	Die Reduktion	62
5.2.4.	Beschreibung der Hydrierapparatur	63
5.3.	Darstellungen	65
5.3.1.	9-Aminojulolidin	65
5.3.2.	4-Amino-2,5-dimethyl-N,N-dimethylanilin	69
5.3.3.	4-Amino-2,5-dimethyl-N,N-diäthylanilin	70
5.3.4.	4-Amino-2-methyl-N,N-dimethylanilin	71
5.3.5.	4-Amino-3,5-dimethyl-N,N-dimethylanilin	72
5.3.6.	4-Amino-3,5-dimethyl-N,N-diäthylanilin	75
5.3.7.	4-Amino-3-methyl-N,N-dimethylanilin	76
5.3.8.	5-Amino-2-dimethylamino-benzolsulfonsäure	76
5.3.9.	5-Amino-2-diäthylamino-benzolsulfonsäure	78
6.	Zusammenfassung	79
7.	Literaturverzeichnis	

1. Einleitung und Problemstellung

Die Grundlage der Mehrschichtenfarbphotographie bildet die oxidative Farbkupplung von substituierten p-Phenylendiaminen, mit Naphtholen und Substanzen, die eine aktive Methylengruppe besitzen, zu Chinonimin- und Azomethinfarbstoffen. Der Mechanismus dieser Reaktion wurde von Tong /1/ und Eggers /2/ unabhängig voneinander untersucht. Beide fanden, daß nur eines der durch Reduktion von belichtetem Silberhalogenid entstehenden Oxidationsprodukte des Entwicklers (R), und zwar das Chinondiimin (T), mit dem Farbkuppler (K) eine Leukobase (L) bildet, die dann durch Chinondiimin zum Farbstoff (F) oxidiert wird. Das ebenfalls bei der Oxidation des Entwicklers entstehende Semichinon, greift hingegen nicht direkt in die Kupplungsreaktionen ein /1/.





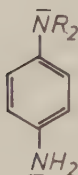
Die der Farbkupplung vorgelagerten Oxidationsreaktionen sind zwar schon lange bekannt /3/, es liegen aber nur wenige Untersuchungen über den Mechanismus vor /4/5/. Erst in den letzten Jahren zeigte sich wieder ein erhöhtes Interesse an der Oxidationskinetik von p-Phenylendiaminderivaten /6/7/8/9/, da die exakte Messung der Farbkupplungskinetik und der Kinetik anderer Folgereaktionen, wie die Reaktion von oxidiertem Farbwentwickler mit Antioxidantien, die Kenntnis der kinetischen Daten des Oxidationsmechanismus voraussetzt.

Alle bisherigen Messungen wurden in homogener, wäßriger Phase durchgeführt und als Oxidationsmittel (Q) wurden nur $K_2S_2O_8$ /2/ und $K_3[Fe(CN)_6]$ /7/8/9/ verwendet.

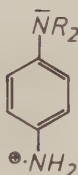
Beide Oxidationsmittel haben jedoch große Nachteile. $K_2S_2O_8$ oxidiert p-Phenylendiaminderivate nur sehr langsam, so daß die Kinetik schneller Folgereaktionen, wie die Farbkupplung, nur indirekt erfaßbar ist. $K_3[Fe(CN)_6]$ wirkt demgegenüber meist genügend rasch oxidierend, führt aber, wie vor allem in unserem Arbeitskreis festgestellt wurde /9/, bei den meisten p-Phenylendiaminderivaten nur zu einem Gleichgewicht und nicht zur vollständigen Oxidation.

Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß im neutralen und schwach sauren Medium auch Jod als Oxidationsmittel für p-Phenylendiamine geeignet ist /10/11/. Die Oxidation verläuft genügend schnell und das reduzierte Oxidationsmittel, das Jodid, geht keine Folgereaktionen ein.

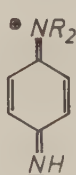
Im Gegensatz zur Oxidation mit $K_3[Fe(CN)_6]$ verläuft hier die Reaktion in einem 2-Elektronenschritt vom Entwicklermolekül (R = reduzierte Form) direkt zum Chinondiimin (T = total oxidierte Form), während mit $K_3[Fe(CN)_6]$ in einem 1 Elektronenschritt primär ein Radikal, das Semichinon (S = semioxydierte Form), gebildet wird und erst in einem 2. Oxidationsschritt oder durch Disproportionierung des Radikals das interessierende Chinondiimin entsteht.



R

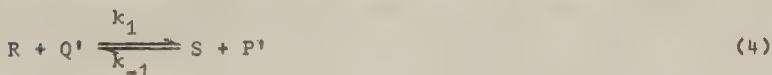


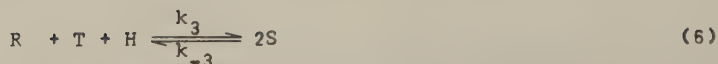
S



T

Beiden Oxidationsmechanismen gemeinsam sind das nachfolgende Synproportionierungsgewicht zwischen R, S und T (Gl.6), sowie die Protonierungsgleichgewichte zwischen unprotoniertem PPD (R), einfach protoniertem PPD (RH) und zweifach protoniertem PPD (RH₂) (Gl. 7). Bezeichnet man mit Q' ein einwertig wirkendes, mit Q ein zweiwertig wirkendes Oxidationsmittel, mit P, P' die entsprechenden reduzierten Formen und mit H das Proton, so ergibt sich für $K_3[Fe(CN)_6]$ als Oxidationsmittel /7/9/:





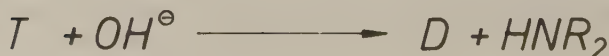
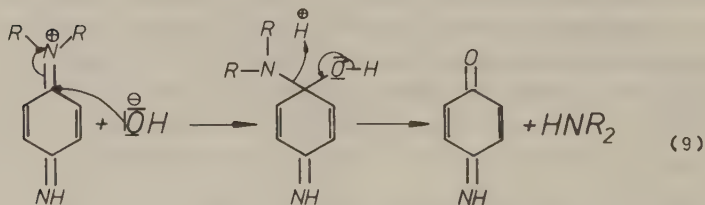
Für Jod als Oxidationsmittel gilt vereinfacht /10/:



Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 sind pH-abhängig,
z.B.: $k_1 = k_1^0 \cdot (1 + a K_R \cdot H)$, mit $a = \frac{k_1'}{k_1^0}$.

Zwischenstufen, die bei der Oxidation nach einem der beiden Mechanismen auftreten, sind hier nicht berücksichtigt.

Neben diesen Redoxprozessen kann - besonders bei höheren pH-Werten - sehr rasch eine Deaminierung des Chinondiimins, d.h. eine irreversible Abspaltung von Dialkylamin erfolgen, die nach folgendem Mechanismus abläuft /12/:



Die Entwicklung von Farbbildern kann in der Praxis nicht unter Luftausschluß durchgeführt werden. Da aber die meisten p-Phenylendiaminderivate in wäßriger Lösung an der Luft sehr leicht oxidieren, entstehen bereits vor der eigentlichen Entwicklung Oxidationsprodukte, also primär Chinondiimin und Semichinon. Der oxidierte Entwickler ist damit einmal für die Entwicklung verloren, zum anderen entstehen durch Deaminierung nach Gleichung (9) und anschließender Polymerisierung und Kondensation Azofarbstoffe und andere gefärbte Folgeprodukte /13/, die sich in der photographischen Schicht niederschlagen und zu unsauberen Farben und Verschleierungen führen.

Um die p-Phenylendiamine vor Luftoxidation zu schützen, müssen dem Entwicklerbad deshalb Substanzen zugesetzt werden, die die Autoxidation verhindern, bzw. den oxidierten Entwickler wieder reduzieren. Solche Substanzen werden Antioxidantien genannt.

Hydrochinonhaltigen Schwarz-weiß-Entwicklern setzt man als Antioxidans Sulfite zu, das z.B. mit dem Oxidationsprodukt des Hydrochinons, dem Chinon, in einer 1,4-Addition zur Hydrochinonsulfonsäure reagiert. Diese Sulfonsäure wirkt ebenfalls als Entwickler; störende Nebenreaktionen treten nicht auf.

Wird dagegen Farbentwicklern eine entsprechende Menge an Sulfite zugesetzt, so wird die Farbstoffausbeute erheblich verringert.

Als Ursache für diese unerwünschte Nebenwirkung des Antioxidans wurde bisher allgemein angenommen, daß das Chinondiimin, ebenso wie das Chinon, in einer 1,4-Addition mit Sulfite zu einer p-Phenylendiaminsulfonsäure reagiert /14/15/16/, die - im Gegensatz zur Hydrochinonsulfonsäure - nicht mehr als Entwickler wirksam ist. Das Sulfite würde somit zwar kein besonders gutes Antioxidans sein, es würde den Entwickler aber immerhin von den schädlichen Oxidationsprodukten schützen. Diese Annahme läßt sich aber nur dann mit der beobachteten Verminderung der Farbstoffausbeute in Einklang bringen, wenn die Bildung derartiger Sulfonsäuren rasch, d.h. als echte Konkurrenzreaktion zur Farbkupplung, abläuft.

Da kinetische Untersuchungen darüber bisher nicht vorgenommen wurden, war es Ziel dieser Arbeit zu klären, wie Sulfit mit den primären Oxidationsprodukten der p-Phenylendiaminderivate reagiert und welche Stoffe dabei entstehen.

Die Oxidationsprodukte wurden jedoch nicht, wie bei der Autoxidation von Entwicklungsbädern, mit Sauerstoff hergestellt, da die Luftoxidation zu langsam verläuft und somit die bereits beschriebenen Folgereaktionen, wie z.B. Deaminierung und Polymerisation, die Messungen stören. Es wurde stattdessen Jod als Oxidationsmittel verwendet, da hier - wie oben bereits erwähnt - die Oxidation genügend schnell verläuft, so daß definierte Mengen an Chinondiimin und Semichinon frei von störenden Nebenprodukten hergestellt werden können.

Neben geringen Mengen an Sulfit wird in Farbentwicklerbädern meist noch Hydroxylamin als Antioxidans zugesetzt, da empirisch gefunden wurde, daß dadurch die Haltbarkeit der Entwicklerlösungen erheblich gesteigert wird. Über die Wirkungsweise dieses sowie weiterer Antioxidantien liegen nur sehr wenige Untersuchungen vor.

Es wurde daher in der vorliegenden Arbeit neben Sulfit auch die Wirkung der Antioxidantien Hydroxylamin, Hydrazin und Ascorbinsäure auf die primären Oxidationsprodukte substituierter p-Phenylendiamine untersucht.

2. Experimentelles

2.1. Die Strömungsapparatur

2.1.2. Prinzip der Strömungsmethode

Die Strömungsmethode dient der Untersuchung schneller chemischer Reaktionen. Sie wurde von Hartridge und Roughton /17/ entwickelt.

Bei der in der vorliegenden Arbeit verwendeten "stopped-flow"-Methode werden die Reaktionslösungen in einer Mischkammer sehr schnell turbulent gemischt und strömen durch die sich anschließende Meßzelle in eine Gegenspritze, wo die Strömung abgestoppt wird. Die Mischzeit muß dabei sehr viel kleiner als die Reaktionszeit sein. Die Registrierung des Reaktionsverlaufs erfolgt an einem festen Ort der Meßzelle über eine konzentrationsabhängige physikalische Größe (z.B. Extinktion) in Abhängigkeit von der Zeit. Die Grundlage der Messungen ist das Lambert-Beer'sche Gesetz.

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon_i \cdot c_i \cdot d} \quad (10 \text{ a})$$

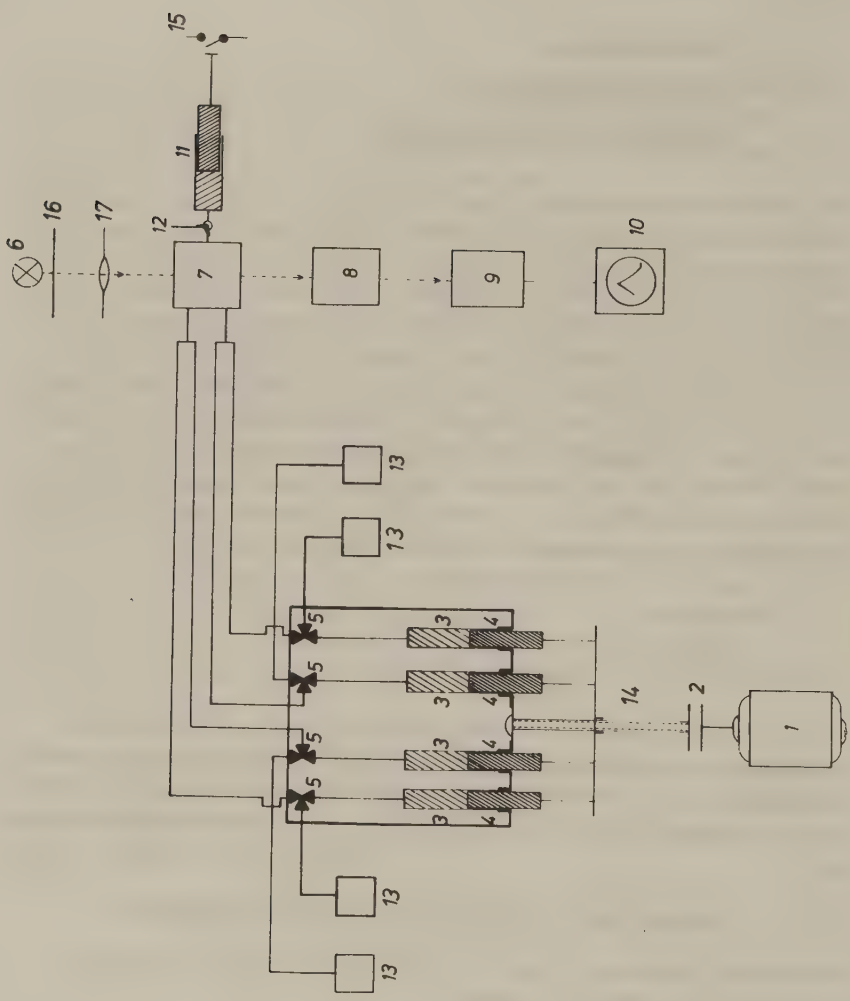
$$\text{bzw. } \lg \frac{I_0}{I} = E_i = \epsilon_i \cdot c_i \cdot d \quad (10 \text{ b})$$

Bei bekanntem ϵ_i und d kann so mit Hilfe der zu verschiedenen Zeitpunkten gemessenen Extinktionswerte E_t der zeitliche Konzentrationsverlauf des Stoffes i und daraus - unter bestimmten Voraussetzungen - die Kinetik der interessierenden Reaktion bestimmt werden.

2.1.2. Beschreibung und Wirkungsweise der Apparatur /18/

Anhand der Abbildung 1 soll der Aufbau und die Wirkungsweise der Apparatur erläutert werden.

Die Zylinder 3, die Dreiwegventile 5, sowie die Mischkammer und die Meßzelle 7 bestehen aus V4A-Stahl, die Kolben 4 aus Hostaflon, die Dichtungen und Schläuche aus Teflon und die Beobachtungsfenster aus Quarz. Die Kolben 4 werden von einem Elektromotor 1 (0,5 PS) über eine Magnetkupplung und eine Spindel 16 angetrieben. Die Lösungen der miteinander reagierenden Substanzen, die sich in den Vorratsbehältern 13 befinden, werden durch



- 1 Elektromotor
- 2 Magnetkupplung
- 3 Zylinder
- 4 Kolben
- 5 Dreiwegventile
- 6 Lichtquelle
- 7 Misch- und Meßzelle
- 8 Monochromator
- 9 Photomultiplier
- 10 Oszillograph
- 11 Gegenspritze
- 12 Abfluß
- 13 Vorratsgefäße
- 14 Spindel
- 15 Mikroschalter
- 16 Lochblende
- 17 Quarzlinse

Abwärtsbewegen der Kolben 3 über die Dreiwegventile 5 in die Zylinder gesaugt. Nach dem Umstellen der Dreiwegventile 5 auf Durchlaß Zylinder-Mischkammer werden die Kolben 4 durch Betätigung der Magnetkupplung 2 an den Motor gekuppelt und aufwärts bewegt. Die Lösungen strömen über die Verbindungsschläuche in die Misch- und Meßzelle 7 und werden solange in die Gegen-spritze 11 gedrückt, bis der Mikroschalter 15 die Magnetkupplung 2 vom Motor trennt.

Abb. 2 zeigt die Mischmöglichkeiten in der Strömungsapparatur. Es können wahlweise nur je zwei Lösungen, z.B. A mit C in der Mischzelle M2 gemischt werden, oder aber es werden die Lösungen A und B in der Vormischkammer M1a vorgemischt und die Lösungen C oder D oder beide nach einer variablen Zeit in der Mischzelle M2 zugemischt. Die Messung erfolgt wenige mm hinter der Mischkammer M2.

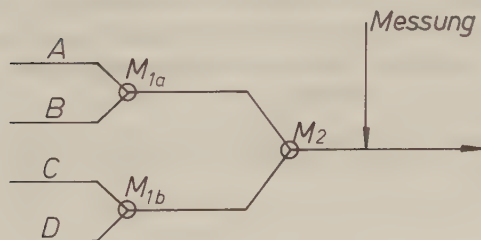


Abb. 2: Schema der Strömungsapparatur

Die Registrierung des Reaktionsverlaufs erfolgt mit Hilfe eines Lichtstrahls von 1 mm Durchmesser, der von der spannungsstabilisierten Lichtquelle 6 (240 W-Halogenlampe) ausgeht und in der Meßzelle aufgrund einer reaktionsbedingten Extinktionsänderung seine Intensität zeitlich verändert. Mit dem Monochromator 8 (Bausch und Lomb High Intensity) wird dann aus dem kontinuierlichen Spektrum der Lampe eine gewünschte Wellenlänge mit einer

maximalen Bandbreite von 3nm ausgefiltert. Die Messung kann im gesamten Bereich von 200 - 850 nm erfolgen. Der monochromatische Lichtstrahl wird dann im Photomultiplier 9 (RCA 1 P28) in elektrischen Strom verwandelt, der an einem Arbeitswiderstand Spannung erzeugt. Die zeitliche Änderung dieser Spannung wird von einem Speicheroszillographen 10 aufgezeichnet und mit einer Spiegelreflexkamera photographiert. Man erhält so eine Extinktion-Zeit-Kurve, die den zeitlichen Ablauf der Reaktion wiedergibt.

Die Triggerung des Oszillographen erfolgt entweder beim Einschalten der Magnetkupplung oder beim Ausschalten durch die Gegenspritze. Im ersten Fall wird kurzzeitig mit kontinuierlicher Strömung gemessen, im zweiten Fall wird nur die Reaktion nach dem Stoppen der Strömung erfaßt.

Der Zylinder 3, die Dreiwegventile 5, die Misch- und Meßzelle 7 sowie deren Verbindungen sind in einem Thermostatismantel untergebracht, der an einem Tischthermostaten angeschlossen ist. Sämtliche Messungen wurden bei 25°C vorgenommen.

Der Aufbau der Misch- und Meßzelle der "stopped-flow"-Apparatur ist aus Abb. 3 ersichtlich.

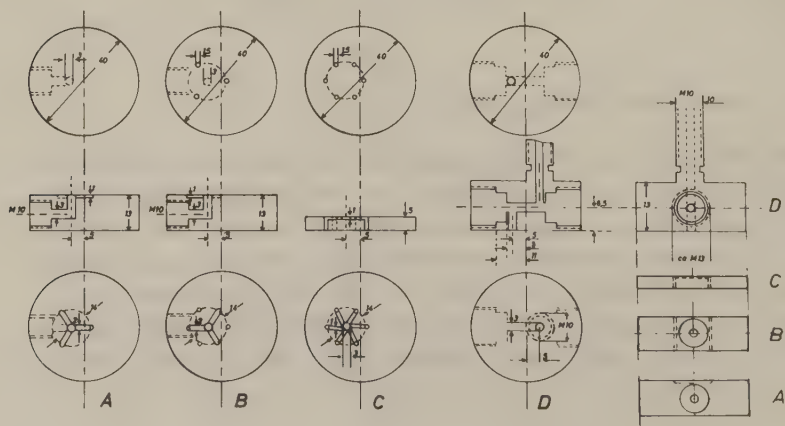


Abb. 3 Misch- und Meßzelle

Die Misch- und Meßzelle besteht aus den 4 Scheiben A, B, C und D. In der Scheibe A wird die erste der zu mischenden Lösungen zugeführt und auf 3 Kanäle verteilt, in der Scheibe B die zweite Lösung. In der Scheibe C werden die beiden Lösungen in einem 6-Düsenmischer gemischt. In Scheibe D ist die Meßzelle, wobei die Meßlösung zur Erzielung einer großen optischen Weglänge 16 mm in Richtung des Lichtweges geführt wird. Die Dichtung der aus V4A bestehenden Scheiben gegeneinander erfolgt durch dünne Teflonscheiben.

2.1.3. Beschreibung der Vorratsgefäße

Abb. 4 zeigt eines der für die Meßlösungen verwendeten Vorratsgefäße 13 (Abb. 1). Es ist ein 11-Rundkolben aus Duran-Glas. Über das Glasrohr A, einen PVC-Schlauch und das Dreiwegventil 5 (Abb. 1) ist das Vorratsgefäß an die Apparatur angeschlossen. Der Czako-Dreiweghahn B ermöglicht einmal das Füllen des Ballons mit nachgereinigtem Stickstoff, ohne daß über der Lösung ein Überdruck entsteht, zum anderen den Druckausgleich durch den mit Stickstoff gefüllten Luftballon beim Ansaugen von Reaktionslösung. Der Hahn C dient dem Anschluß der Stickstoffleitung; der Wechsel von Vorratsgefäßen kann so unter Ausschluß von Luft erfolgen.

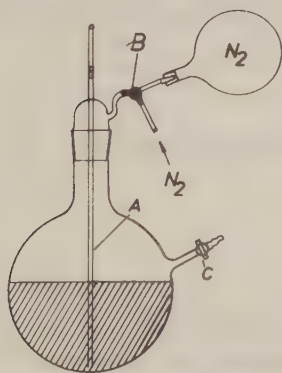


Abb. 4 Vorratsgefäß

Da bei größerer Strömungsgeschwindigkeit in der Mischzelle Blasenbildung infolge von Kavitation auftreten kann, wurden alle Meßlösungen vor den Messungen im Wasserstrahlvakuum und unter Einwirkung von Ultraschall entgast. Dennoch entstandene oder eingedrungene Gasbläschen konnten durch mehrmaliges Spülen bei höherer Strömungsgeschwindigkeit über die Gegenspritze 11 (Abb. 1) entfernt oder durch das Glasrohr A (Abb. 4) rückwärts in den Kolben befördert werden.

2.2. Messungen am Spektralphotometer

Die Aufnahme der meisten Spektren, sowie die Messung der langsameren Reaktionen wurden am Zweistrahl-Spektralphotometer der Firma Philips Typ Unicam SP 1700 durchgeführt.

Für die kinetischen Messungen wurden analog den Messungen an der "stopped-flow"-Apparatur (siehe Abb. 2), durch Vormischen zweier Reaktanden kurzlebige Zwischenprodukte hergestellt, die dann nach einer definierten Zeit mit einer dritten Substanz gemischt wurden. Diese zweite Mischung erfolgte mit zwei Spritzen direkt in der Meßküvette. In der Vergleichsküvette befand sich das entsprechende Lösungsmittel der Substanzen, meist Puffer. Die reaktionsbedingte zeitliche Änderung der Extinktion wurde bei einer festen Wellenlänge von einem Schreiber aufgezeichnet.

2.3 Ansatz der Lösungen

Alle Messungen wurden in gepufferten Lösungen durchgeführt. Es wurden folgende Puffer verwendet /19/:

$\frac{1}{10}$ m Citrat-Puffer für pH 4 - 6,1

$\frac{1}{15}$ m Phosphat-Puffer für pH 6 - 8,2

Um eine unkontrollierte Oxidation durch Luftsauerstoff bei den Messungen auszuschließen, mußten alle Substanzen in sauerstofffreien Lösungen angesetzt werden. Außerdem mußte darauf geachtet werden, daß das verwendete Wasser absolut frei von Schwermetallionen war, da sie die Autoxidation der Entwicklersubstanzen katalysieren /20/.

Zur Entfernung des gelösten Luftsauerstoffs aus Wasser oder Puffer wurde die genau abpipettierte Menge dieser Lösungsmittel in einen 11-Rundkolben gegeben und im Ultraschallbad unter Wasserstrahlvakuum 3 min lang entgast. Anschließend wurde im Ultraschallbad 3 min Stickstoff eingeleitet. Nach erneutem, je einminütigem Entgasen und Sättigen mit Stickstoff, wurde abschließend nochmals 3 min lang entgast.

Durch den seitlichen Hahn C (Abb. 4) konnte die nun sauerstofffreie Flüssigkeit mit Stickstoff überschichtet und bei geöffnetem Kolben die jeweils berechnete Menge Substanz zugegeben werden.

Zum Anschluß der Kolben an die "stopped-flow"-Apparatur wurden die Ansaugrohre A (Abb. 4) unter ständig strömenden Stickstoff auf die Kolben gesetzt. Über den Czako-Dreiweghahn B wurde der Ballon mit Stickstoff gefüllt und die Apparatur gründlich mit den Meßlösungen gespült.

Die Entwickler wurden stets in Puffer angesetzt, das Jod in Wasser und die Antioxidantien in halbkonzentriertem Puffer gelöst. Im vierten Kolben war ebenfalls halbkonzentrierter Puffer. Da der Entwickler in der Vormischkammer mit der Jodlösung oxidiert wurde, entsprach die Pufferkonzentration in der Mischkammer stets der halben Bruttokonzentration. Die Pufferkapazität reichte in allen Fällen aus. Der pH-Wert in der Misch- und Meßzelle konnte nach jeder Messung am Abfluß der Gegenspritze (12 in Abb. 1) mit einer Glaselektrode bestimmt werden.

3. Übersicht über die untersuchten Systeme

3.1. Antioxidantien

Im folgenden ist eine Übersicht der untersuchten Antioxidantien und ihrer Absorptionsspektren gegeben:

a) Hydroxylamin NH_2OH (Abb. 5)

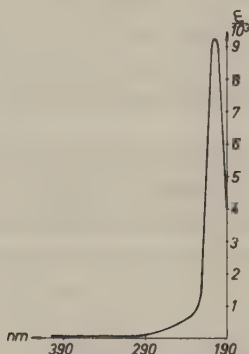


Abb. 5 Spektrum von Hydroxylamin

b) Hydrazin $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ (Abb. 6)

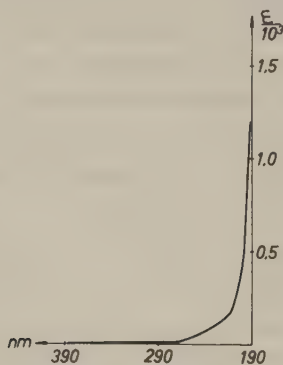


Abb. 6 Spektrum von Hydrazin

c) Ascorbinsäure

(Abb. 7)

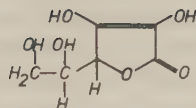
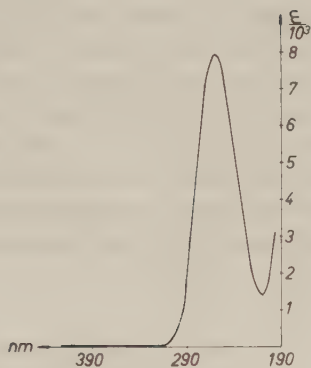


Abb. 7 Spektrum von Ascorbinsäure

d) Natriumsulfit



(Abb. 8)

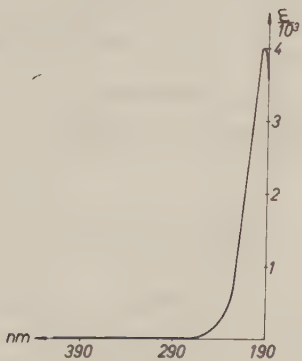
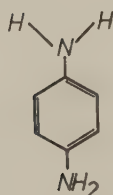


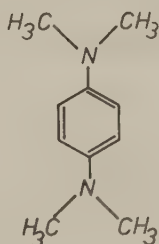
Abb. 8 Spektrum von Natriumsulfit

3.2. p-Phenylendiaminderivate

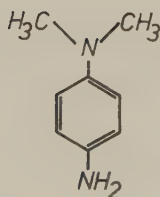
Zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen war es nötig, Messungen mit Entwicklern durchzuführen, die am Benzolring und am Stickstoff unterschiedlich substituiert sind. Mit diesen Verbindungen sollten einerseits die Substituenten-Einflüsse auf die Reaktionen untersucht werden, andererseits sollten Methylgruppen entsprechende Ringstellen blockieren, um z.B. bei einer eventuellen 1,4-Addition von Sulfit an Chinondiimine eindeutig sulfonierte Verbindungen zu erhalten. Im folgenden sind die untersuchten p-Phenylendiaminderivate zusammengestellt und die für sie benutzten Abkürzungen angegeben:



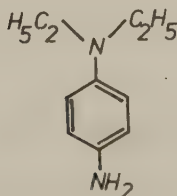
p-Phenyldiamin



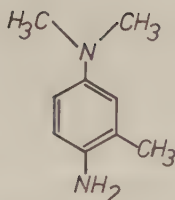
N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenyldiamin (R_{MM})



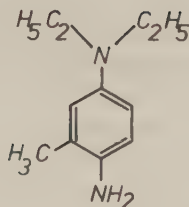
N,N-Dimethyl-p-phenyldiamin (R_M)



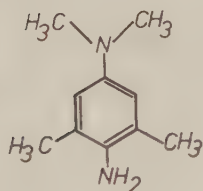
N,N-Diäthyl-p-phenyldiamin (R_A)



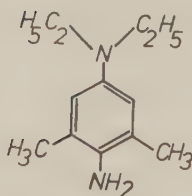
4-Amino-3-methyl-
-N,N-dimethylanilin (R_{M3M})



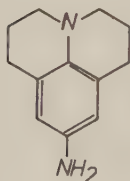
4-Amino-3-methyl-
-N,N-diäthylanilin (R_{A3M})



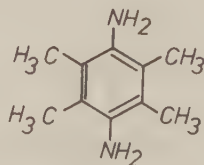
4-Amino-3,5-dimethyl-
-N,N-dimethylanilin (R_{M35M})



4-Amino-3,5-dimethyl-
-N,N-diäthylanilin (R_{A35M})



9-Aminojulolidin (R_J)



2,3,5,6-Tetramethyl-
-p-phenyldiamin (R_{2356M})

Obwohl einige Derivate käuflich sind, war es notwendig, die meisten Substanzen selbst herzustellen und dazu Verfahren auszuarbeiten, die die Darstellung ohne jeden Gehalt an Oxidationsprodukten und katalytisch wirkenden Metallspuren ermöglichte (Darstellungsmethoden vgl. Abschnitt 5).

In Abb. 9 sind am Beispiel der Entwickler R_M die Spektren von R, S und T dargestellt. Die Spektren von R, wie auch die von T, unterscheiden sich von Entwickler zu Entwickler nur wenig, während die Semichinone sehr charakteristische Spektren besitzen.

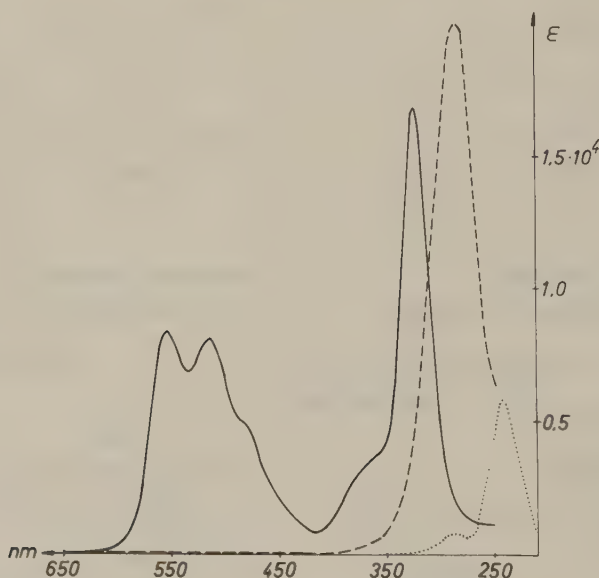


Abb. 9 Spektrum von R, S und T, PPD = R_M

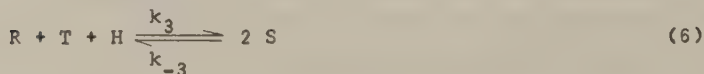
In Tab. 1 sind die Wellenlängen maximaler Absorption der Semichinone und Chinondiimine verschiedener PPD, sowie die entsprechenden Extinktionskoeffizienten zusammengefaßt. Außerdem ist noch die Protonierungskonstante K_R für das Gleichgewicht (7 a) und die Gleichgewichtskonstante K_3 des Gleichgewichts (6) aufgeführt.

Tab. 1 Spektroskopische und kinetische Daten der untersuchten p-Phenylendiaminderivate /21/22/, pH = 6,1

PPD	λ_{Smax} λ_{Tmax} (nm)	ϵ_S ϵ_T ($\frac{1}{Mol \cdot cm}$)	$K_R(\frac{1}{Mol})$	$K_3(\frac{1}{Mol})$	$k_3 \left[\frac{H}{Mol \cdot sec} \right]$
R_M	545 290	$(8,4 \pm 0,8) \cdot 10^3$ $(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(2 \pm 0,4) \cdot 10^8$	$(1 \pm 0,2) \cdot 10^7$
R_{M3M}	550 300	$(8,0 \pm 0,8) \cdot 10^3$ $(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^6$	$(1 \pm 0,2) \cdot 10^8$	$(6 \pm 1,2) \cdot 10^6$
R_{M35M}	515 300	$(7,0 \pm 0,7) \cdot 10^3$ $(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(4,0 \pm 0,2) \cdot 10^6$	$(2 \pm 0,4) \cdot 10^7$	$(3 \pm 0,6) \cdot 10^6$
R_A	550 290	$(9,1 \pm 0,9) \cdot 10^3$ $(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(1,0 \pm 0,05) \cdot 10^8$	$(3 \pm 0,6) \cdot 10^8$	$(2 \pm 0,4) \cdot 10^7$
R_{A3M}	550 300	$(9,1 \pm 0,9) \cdot 10^3$ $(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(1,3 \pm 0,06) \cdot 10^8$	$(1 \pm 0,2) \cdot 10^8$	$(1 \pm 0,2) \cdot 10^7$
R_{A35M}	515 300	$(9,0 \pm 0,9) \cdot 10^3$ $(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(1,6 \pm 0,08) \cdot 10^8$	$(2 \pm 0,4) \cdot 10^7$	$(4 \pm 0,8) \cdot 10^6$
R_J	530 300	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^4$ $(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(1 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(2 \pm 0,4) \cdot 10^7$

Die Extinktionskoeffizienten der instabilen Verbindungen S und T, sowie die Protonierungskonstanten K_R wurden alle in unserem Arbeitskreis, teils spektralphotometrisch, teils an der Strömungsapparatur, bestimmt /21/22/. Da die Oxidationsgeschwindigkeit nach Gleichung (8) zwar rascher, aber nicht

um Größenordnungen rascher als die Synproportionierung nach Gleichung (6) erfolgt, wird bei der Oxidation der PPD mit Jod, auch bei Anwendung stöchiometrischer Mengen, stets auch das Semichinon gebildet.



Will man nur T herstellen, so muß die Oxidationsgeschwindigkeit möglichst groß gegenüber der Synproportionierungsgeschwindigkeit sein. Dies ist bei hohen pH-Werten der Fall. Bei hohen pH-Werten tritt aber eine rasche Deaminierung der Chinondiimine ein (vgl. Abschnitt 4.1.). Optimale Bedingungen zur Messung von Geschwindigkeitskonstanten liegen bei pH 6 vor.

Bei Unterschuß an Jod läßt sich die Konzentration an S und T mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten K_3 in Abhängigkeit von den jeweils umgesetzten Jodmengen berechnen. Am Beispiel des Entwicklers R_X ist in Abb. 10 der Konzentrationsverlauf von S und T dargestellt, den man erhält, wenn man jeweils nach der Zugabe von Jod so lange wartet (etwa 20 sec), bis sich das Gleichgewicht zwischen R, S und T eingestellt hat.

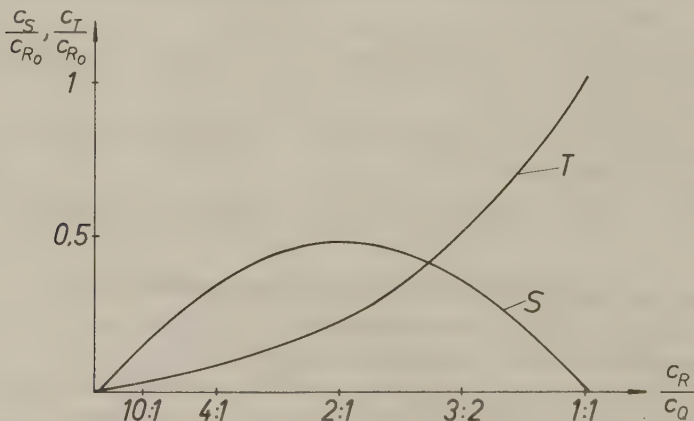


Abb. 10: Konzentrationsverlauf von S und T in Abhängigkeit von R/Q
PPD = R_X

4. Reaktionen der Chinondiimine

4.1. Die Deaminierung

Die Deaminierung nach Gleichung (8) (Mechanismus vgl. Seite 4) von Chinondiimininen wurde von Tong /12/ ausführlich untersucht.



Er fand, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich von pH 8-12 linear von der OH -Konzentration abhängt. Die Geschwindigkeitskonstanten für einige p-Phenylendiaminderivate sind in Tab. 2 angegeben:

Tab. 2 Deaminierungskonstanten nach Tong /12/

PPD	R_A	R_{A3M}	R_{A35M}
lg k	3,99	3,22	2,34

Die Deaminierung verläuft also im Sauren langsam und im Alkalischen schnell.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen mußte geklärt werden, inwieweit die Deaminierung die Kinetik der untersuchten Reaktionen stört. Deshalb wurden für mehrere PPD bei pH 6,1, sowie für R_{A35M} bei pH 4 bis 8 die Deaminierung spektral-photometrisch beim Absorptionsmaximum von T untersucht. In Abb.11 und 12 sind die aufgenommenen Extinktionen als Funktion der Zeit dargestellt.

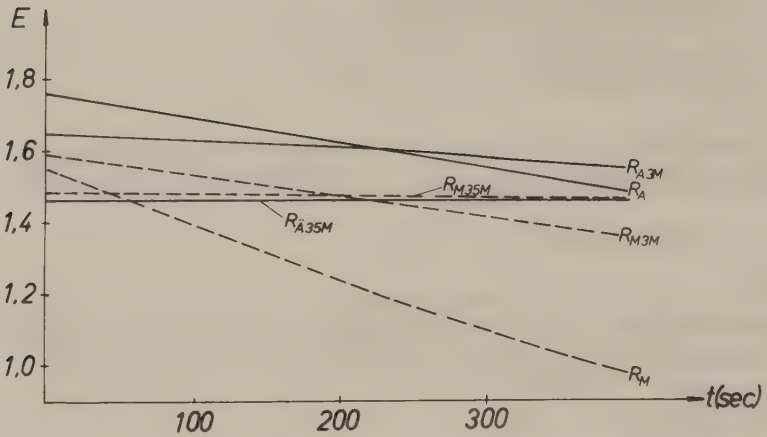


Abb. 11 Deaminierungskurven verschiedener Chinondiimine
jeweils 15 sec nach der Bildung von T aufgenommen
 $\text{pH} = 6,1$, $c_T = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda = 290 \text{ nm}$

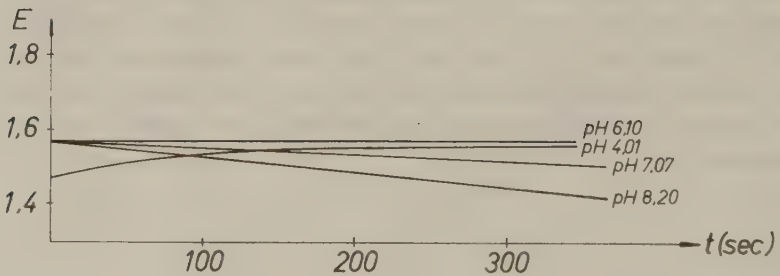


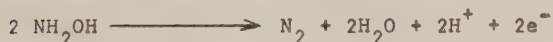
Abb. 12 Deaminierungskurven bei $\text{pH } 4 - 8,2$ jeweils 15 sec
nach der Bildung von T aufgenommen,
 $\text{PPD} = R_{A35M}$, $c_T = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\lambda = 290 \text{ nm}$

Der unterschiedliche Beginn der Kurven in Abb. 11 ist auf die verschiedenen Extinktionskoeffizienten ϵ_T zurückzuführen. Der Anstieg der Kurve bei pH 4,01 in Abb. 12 ist durch die sehr langsame Disproportionierung des Semichinons im Sauren bedingt. Die Bildung von T war bei Beginn der Messung, also 15 sec nach dem Mischen äquimolarer Mengen von PPD und Jod, noch nicht abgeschlossen.

Die Kurven in Abb. 11 und 12 bestätigen die Messungen von Tong. Sie zeigen außerdem, daß die am Stickstoff methylierten Chinondiimine schneller deaminieren als die äthylierten. Da aus mehreren bereits genannten Gründen (vgl. S. 20) die meisten Messungen in der vorliegenden Arbeit bei pH 6,1 durchgeführt wurden, kann die Deaminierung also immer dann vernachlässigt werden, wenn die untersuchte Reaktion innerhalb weniger Sekunden abgelaufen war. Die Deaminierung muß dagegen - besonders bei den Entwicklern R_M und R_A - berücksichtigt werden, wenn eine langsamere Kinetik am Spektralphotometer gemessen wurde.

4.2. Die Reaktionen mit Hydroxylamin und Hydrazin

Hydroxylamin und Hydrazin sind starke Reduktionsmittel, sie werden dabei hauptsächlich zu Stickstoff oxidiert. Ohne Berücksichtigung des Mechanismus lauten die Bruttoreaktionsgleichungen:



Als Primärreaktion wird angenommen, daß beide Antioxidantien, ähnlich wie bei der Reaktion von Chinonderivaten mit Aminen /32/, mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs am positiven Chinondiimin angreifen und damit die Reduktion eingeleitet wird /32/ (vgl. S. 28).

Mischt man äquimolare Mengen von Chinondiimin und Hydroxylamin bzw. Hydrazin und nimmt nach 60 sec Reaktionszeit das Spektrum auf, so erhält man neben der etwas verringerten Bande des Chinondiimins die des Semichinons (Abb. 13 und 14).

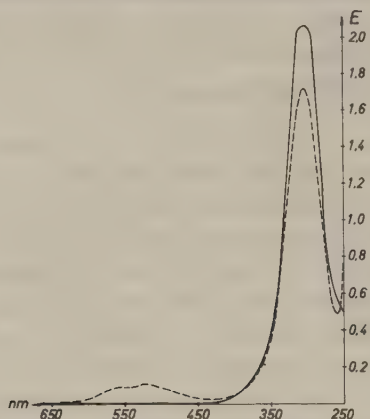


Abb. 13 Reduktion mit Hydroxylamin, Spektrum von T (—) und von T + NH_2OH (---) 60 sec nach dem Mischen, PPD = R_{A35M}
 $c_T = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c_A = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, pH = 6,1

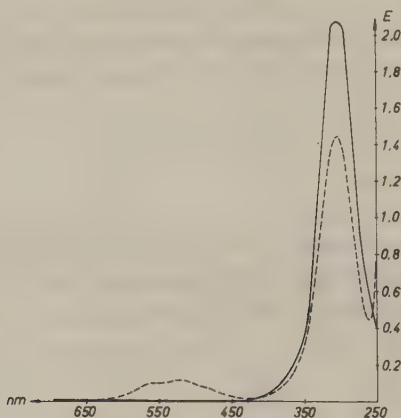


Abb. 14 Reduktion mit Hydrazin, Spektrum von T (—) und von T + N_2H_4 (---) 60 sec nach dem Mischen, PPD = R_{A35M} ,
 $c_T = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c_A = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, pH = 6,1

Wiederholt man die Aufnahme dieser Spektren im Abstand von einigen Minuten, so beobachtet man die stetige Abnahme der Chinondiiminbande, während die des Semichinons zunächst steigt, um dann ebenfalls abzunehmen.

Hydrazin und Hydroxylamin reduzieren also so langsam, daß die Reaktion am Spektralphotometer verfolgt werden kann.

Abb. 15 zeigt Meßkurven am Beispiel des Entwicklers R_M in Abhängigkeit von der Hydrazinkonzentration. Die Messung erfolgte bei den Wellenlängen λ_{Tmax} und λ_{Smax} (vgl. Tab. 1).

Als Ordinate mußte hier die Bruttoextinktion verwendet werden, da bei 290 nm neben T auch Hydrazin, S und R absorbiert. Außerdem wird im Verlauf der Reaktion die Konzentration an Chinondiimin nicht nur durch Reduktion, sondern auch durch Deaminierung (Kurve e) verändert.

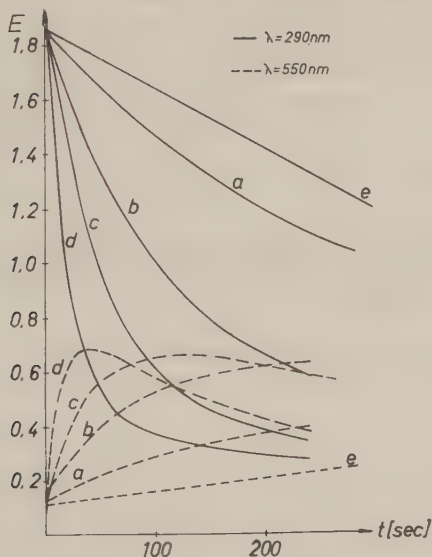


Abb. 15 Meßkurven bei 290 nm (—) und 550 nm (---) der Reaktion T + Hydrazin unterschiedlicher Konzentration, $c_T = 1 \cdot 10^{-4} M$, a: $c_A = 5 \cdot 10^{-5} M$, b: $c_A = 4 \cdot 10^{-5} M$, c: $c_A = 1 \cdot 10^{-4} M$, d: $c_A = 3 \cdot 10^{-4} M$, PPD = R_M , pH = 6,1
e: Deaminierungskurve

Die ausgezogenen Kurven geben die Abnahme der Konzentration von Chinondiimin wieder. Die gestrichelten Kurven zeigen den Konzentrationsverlauf des Semichinons. Stets nimmt die Anfangsgeschwindigkeit mit zunehmender Konzentration an Hydrazin zu. Ist c_A größer oder gleich c_T , so durchläuft die Kurve ein Maximum.

Es kann nicht gesagt werden, ob bei Reduktion von T zunächst S oder R entsteht, da S auch über das Gleichgewicht (6) aus T und dem entstandenen R gebildet werden kann. Eine eindeutige Aussage über die primären Reduktionsprodukte läßt sich hier, wie auch bei Hydroxylamin, nicht machen.

Auch ohne Kenntnis der primären Reaktionsprodukte, sind jedoch Aussagen über die Reaktionsordnung und über die Reaktionsgeschwindigkeit aus den Anfangsgeschwindigkeiten möglich.

Betrachtet man nur den linearen Teil der Maßkurven bei λ_T in Abb. 15 kurz nach dem Beginn der Reaktion, so können Folgeprozesse, wie die Deaminierung, vernachlässigt werden.

Mit $\Delta E = \xi \cdot \Delta c \cdot d$ ergibt sich für die Anfangsgeschwindigkeiten:

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_{t \rightarrow 0} \approx \left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)_{t \rightarrow 0} = \left(\frac{\Delta E}{\Delta t \cdot \xi \cdot d}\right)_{t \rightarrow 0}$$

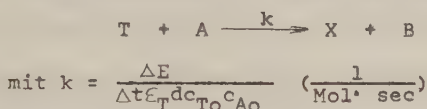
Die so berechneten Anfangsgeschwindigkeiten sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Zusätzlich ist noch der Quotient aus Anfangsgeschwindigkeit und c_{Ao} mit angegeben.

Tab. 3 Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktion T + Hydrazin gemessen bei λ_T , $c_{T0} = 1 \cdot 10^{-4} M$

PPD = R_M , pH = 6,1

$c_{Ao} \left(\frac{Mol}{l}\right)$	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
$\frac{\Delta c_T}{\Delta t} \left(\frac{Mol}{l \cdot sec}\right)$	$2 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$
$\frac{1}{c_{Ao}} \frac{\Delta c_T}{\Delta t} \left(\frac{1}{sec}\right)$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist somit proportional der Konzentration an Hydrazin. Der gleiche Zusammenhang konnte bei der Veränderung der Konzentration an T und Konstanthalten von c_A beobachtet werden. Die Reaktionen verlaufen also am Anfang nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung bezüglich der variierten Konzentration jeweils eines Reaktionspartners. Damit folgt als einfache Reaktionsgleichung:



wobei X das Semichinon S oder R sein kann.

Die gleichen Beobachtungen wurden auch bei den Reaktionen mit Hydroxylamin gemacht.

Die so berechneten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Hydrazin bzw. Hydroxylamin mit den Chinondiimininen mehrerer substituierter p-Phenylendiaminderivate sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Zusätzlich wurde noch der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten von Hydrazin und Hydroxylamin für jeden Entwickler mit angegeben.

Tab. 4 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion

T + Hydrazin bzw. Hydroxylamin gemessen bei $\lambda_{T_{\max}}$

$c_T = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c_A = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, pH = 6,1

PPD	Hydrazin $k \left(\frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{sec}} \right)$	Hydroxylamin $k \left(\frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{sec}} \right)$	$\frac{k_{\text{Hydrazin}}}{k_{\text{Hydroxylamin}}}$
R_M	$1,5 \cdot 10^2 \pm 0,17 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^2 \pm 0,24 \cdot 10^2$	0,54 - 0,85
R_{M3M}	$0,9 \cdot 10^2 \pm 0,1 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^2 \pm 0,17 \cdot 10^2$	0,45 - 0,7
R_{M35M}	$0,3 \cdot 10^2 \pm 0,03 \cdot 10^2$	$0,5 \cdot 10^2 \pm 0,05 \cdot 10^2$	0,49 - 0,73
R_A	$1,2 \cdot 10^2 \pm 1,3 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^2 \pm 0,17 \cdot 10^2$	0,63 - 1,0
R_{A3M}	$0,7 \cdot 10^2 \pm 0,07 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2 \pm 0,11 \cdot 10^2$	0,52 - 0,78
R_{A35M}	$0,2 \cdot 10^2 \pm 0,02 \cdot 10^2$	$0,3 \cdot 10^2 \pm 0,03 \cdot 10^2$	0,55 - 0,81

Mittelwert: 0,65

Da der Quotient aus den Mittelwerten der beiden Geschwindigkeitskonstanten jeweils nahezu konstant ist (Durchschnittswert 0,65), kann angenommen werden, daß der Angriff von Hydrazin und Hydroxylamin auf die Chinondiimine nach einem gleichen Mechanismus erfolgt. Vermutlich ist das freie Elektronenpaar am Stickstoff beider Antioxidantien das Reaktionszentrum. Die Bildung einer Zwischenverbindung konnte auch in der Strömungsapparatur nicht festgestellt werden.

Es treten aber auch systematische Unterschiede zwischen am Stickstoff äthylierten und methylierten p-Phenylendiaminen auf. Die Reduktion der äthylierten Chinondiimine verläuft mit beiden Antioxidantien langsamer. Innerhalb der beiden Entwicklergruppen erniedrigt sich die Reaktionsgeschwindigkeit von den am Benzolkern unsubstituierten zu den in 3- und 5-Stellung methylierten Verbindungen. Diese Verlangsamung der Geschwindigkeit verläuft offensichtlich parallel zu der zunehmenden Abschwächung der positiven Ladung am Benzolkern durch Substituenten mit positivem induktiven Effekt. Zur genauen Betrachtung von Substituenten-Einflüssen auf die Reduktion von unterschiedlich substituierten p-Phenylendiaminderivaten sei auf die Diskussion der Meßergebnisse mit der Ascorbinsäure verwiesen.

Die pH-Abhängigkeit der Reaktion von T mit beiden Antioxidantien ist in Abb. 16 dargestellt.

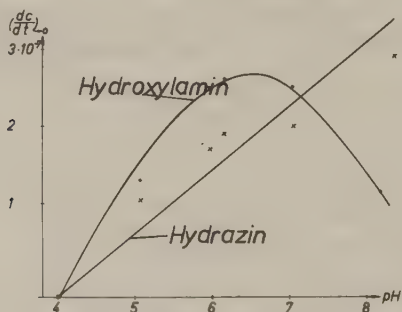
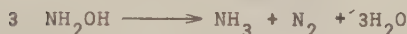


Abb. 16 pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Reaktion T + Hydrazin bzw. Hydroxylamin gemessen bei λ_{Tmax} ,
PPD = R_{A35M}

Abb. 16 zeigt, daß bei pH 4 keine Reduktion stattfindet. Bei Hydrazin wächst die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem pH-Wert, bei Hydroxylamin wird dagegen ein Maximum durchlaufen. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren pH-Werten ist damit zu erklären, daß Hydroxylamin in Gegenwart von OH^- -Ionen zerfällt:



Aus diesem Grund wurde auf eine genauere Diskussion der pH-Abhängigkeit verzichtet.

4.3. Die Reaktionen mit Ascorbinsäure

4.3.1. Bestimmung des Reduktionsmechanismus

Die Ascorbinsäure kann aufgrund der beiden enolischen Hydroxylgruppen als Reduktionsmittel wirken /23/:



Mischt man, ähnlich wie bei Hydrazin und Hydroxylamin, äquimolare Mengen an Chinondiimin und Ascorbinsäure und nimmt nach etwa 60 sec das Spektrum auf (Abb. 17), so sind die Banden von T und Ascorbinsäure verschwunden; stattdessen erhält man ein neues Spektrum, das dem des unoxidierten p-Phenylendiamins sehr ähnlich sieht.

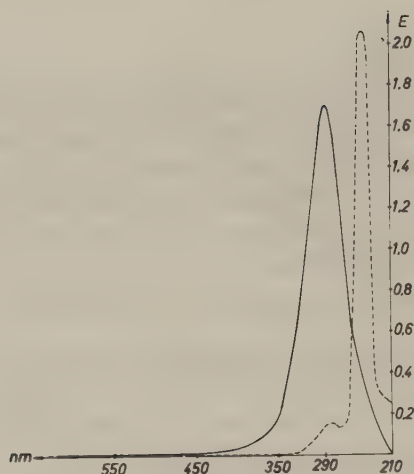


Abb. 17 Reduktion mit Ascorbinsäure, Spektrum von T (—) und T + Ascorbinsäure (---) 60 sec nach dem Mischen, $PPD = R_A$, $c_T = 1 \cdot 10^{-4} M$, $c_A = 1 \cdot 10^{-4} M$, $pH = 6,1$

Oxidiert man die reduzierte Lösung wieder mit einem Unterschluß an Jod, so bekommt man das Spektrum des Semichinons. Es entsteht also bei der Reduktion mit Ascorbinsäure schnell das p-Phenylendiamin. Die kinetischen Messungen mußten deshalb an der Strömungsapparatur durchgeführt werden.

Reduziert man T mit einem Unterschluß an Ascorbinsäure, so erhält man bei λ_{Smax} die Meßkurve in Abb. 18 a. Mißt man dagegen mit einem Überschuß an Ascorbinsäure, so resultiert die Kurve in Abb. 18 b, die das Entstehen einer Zwischenverbindung beschreibt.

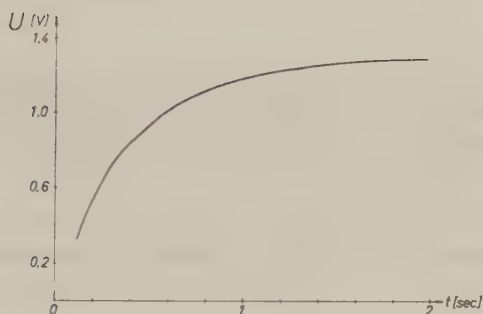


Abb. 18 a

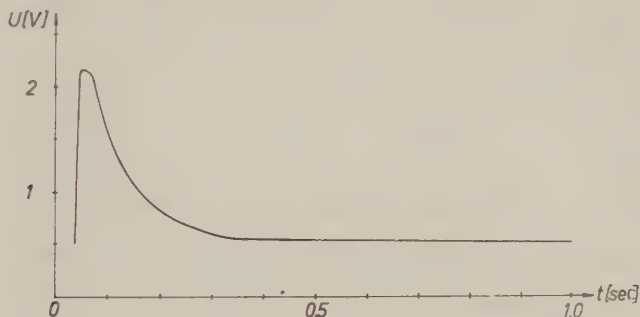


Abb. 18 b Transparenz als $f(t)$ der Reaktion von T mit Ascorbinsäure gemessen bei λ_{Smax} ,

- a) $c_T = 5 \cdot 10^{-5} M$, $c_A = 1,25 \cdot 10^{-5} M$, d.h. Unterschuß an A
 b) $c_T = 5 \cdot 10^{-5} M$, $c_A = 5 \cdot 10^{-4} M$, d.h. Überschuß an A
 $pH = 6,1$, $PPD = R_A$

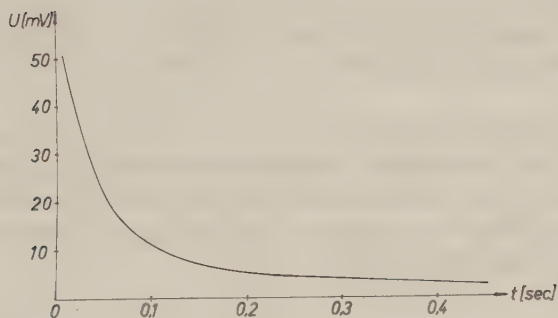


Abb. 19 Transparenz $f(t)$ der Reaktion von T mit Überschuß an Ascorbinsäure gemessen bei λ_T ,

$c_T = 5 \cdot 10^{-5} M$, $c_A = 5 \cdot 10^{-4} M$, $pH = 6,1$, $PPD = R_{M25M}$

Bei der Ascorbinsäure kann man also, im Gegensatz zu Hydroxylamin und Hydrazin, zwei Reaktionsschritte beobachten, einmal die Bildung eines Stoffes bei λ_s und dann das Abreagieren dieser Verbindung.

Zur Identifizierung der Zwischenverbindung wurden bei vielen Wellenlängen, Meßkurven mit Überschuß an Ascorbinsäure aufgenommen und daraus jeweils beim Maximum der Kurven die Extinktionswerte bestimmt.

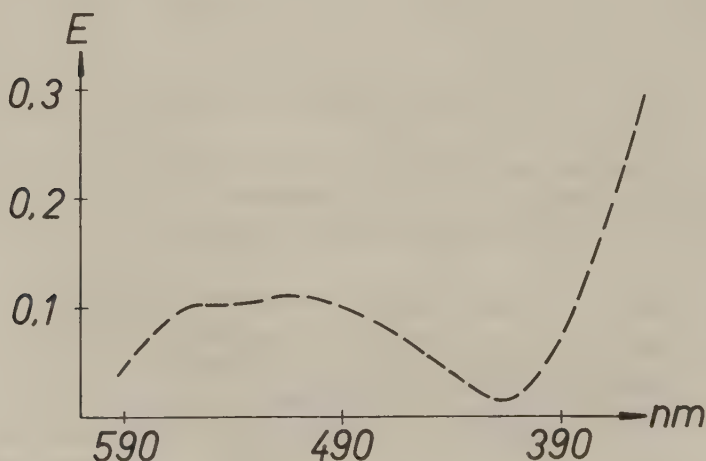


Abb. 20 Spektrum des primären Reaktionsprodukts der Reaktion T + Ascorbinsäure, an der Strömungsapparatur aufgenommen, PPD = R_{A3M} , $c_T = 5 \cdot 10^{-5}M$, $c_A = 5 \cdot 10^{-4}M$, pH = 6,1

Anhand des so gewonnenen Spektrums (Abb. 20) konnte die Zwischenverbindung als das Semichinon identifiziert werden. Die Ascorbinsäure reduziert das Chinondiimin also in einem ersten Schritt zu S (Anstieg in Abb. 18 a und 18 b) und bei $c_A \geq c_T$ weiter zu R (Abfall in Abb. 18b und 19).

Zur Überprüfung der Reaktionsordnung wurden, ebenso wie unter 4.2. beschrieben, die Reaktionsgeschwindigkeiten mit der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten bestimmt. Es wurde entweder die Konzentration von T variiert und c_A konstant gehalten, oder umgekehrt. In beiden Fällen waren die Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktion direkt proportional der Konzentration des variierten Partners.

Damit wird ein bimolekularer Mechanismus gemäß Gl. (11) und (12) wahrscheinlich:



4.3.2. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

k_4 ergibt sich aus dem ansteigenden Kurvenast (Bildung von S) bei $c_T > c_A$ (Abb. 18 a). Hier ist die Reaktion als Pseudo 1. Ordnung zu beschreiben, so daß

$$\lg E = \frac{k_4 \cdot c_{T0}}{2,303} \cdot t + \text{const.} \quad (13)$$

Somit ergibt sich k_4 aus der Steigung der Geraden $\lg E = f(t)$.

k_5 ist entsprechend aus dem abfallenden Kurvenast (Abreagieren von S) bei $c_A \gg c_T$ zu gewinnen (Abb. 18 b). Trägt man wieder $\lg E$ gegen t auf, so besitzt die Kurve einen linearen Teil, für deren Steigung m gilt:

$$k_5 = \frac{2,303 \cdot m}{c_{A0}} \quad (14)$$

Die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten verschiedener p-Phenylendiaminderivate sind in Tab. 5 zusammengefaßt:

Tab. 5 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion
T + Ascorbinsäure gemessen bei λ_{Smax} , pH = 6,1
 $c_T = 5 \cdot 10^{-5}$ M, $c_A = 1,25 \cdot 10^{-5}$ M bei k_4
 $c_T = 5 \cdot 10^{-5}$ M, $c_A = 5 \cdot 10^{-4}$ M bei k_5

Entwickler	$k_4 \left(\frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{sec}} \right)$	$k_5 \left(\frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{sec}} \right)$
R_M	$3,2 \cdot 10^5 \pm 0,5 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^4 \pm 0,3 \cdot 10^4$
R_{M3M}	$2,3 \cdot 10^5 \pm 0,3 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^4 \pm 0,3 \cdot 10^4$
R_{M35M}	$1,2 \cdot 10^5 \pm 0,1 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^4 \pm 0,2 \cdot 10^4$
R_A	$5,1 \cdot 10^4 \pm 0,5 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^4 \pm 0,7 \cdot 10^4$
R_{A3M}	$3,6 \cdot 10^4 \pm 0,7 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^4 \pm 0,5 \cdot 10^4$
R_{A35M}	$1,8 \cdot 10^4 \pm 0,2 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^4 \pm 0,2 \cdot 10^4$
R_J	$1,7 \cdot 10^5 \pm 0,2 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^4 \pm 0,5 \cdot 10^4$

Eine unabhängige Möglichkeit k_5 zu bestimmen, ist die direkte Reaktion von primär gebildetem S mit A. Durch Vormischen von R und Q im Verhältnis 4 : 1 wurde, wie aus Abb. 10 ersichtlich ist, viel S und sehr wenig T hergestellt. Die Reaktion von S mit einem Überschuß an Ascorbinsäure wurde dann bei λ_{Smax} beobachtet. Die Konzentrationen in der Meßzelle waren wie folgt:

$$c_S < 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$c_A = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Gemäß Gleichung (12) erhielt man abfallende Meßkurven. Die nach Gleichung (14) bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_5 sind in Tab. 6 zusammengefaßt:

Tab. 6 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion

S + Ascorbinsäure gemessen bei λ_S ,

$c_S < 1,25 \cdot 10^{-5}$ M, $c_A = 5 \cdot 10^{-4}$ M, pH = 6,1

Entwickler	$k_5 \left(\frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{sec}} \right)$
R_M	$2,6 \cdot 10^4 \pm 0,5 \cdot 10^4$
R_{M3M}	$2,4 \cdot 10^4 \pm 0,5 \cdot 10^4$
R_{M35M}	$1,9 \cdot 10^4 \pm 0,4 \cdot 10^4$
R_A	$2,4 \cdot 10^4 \pm 0,5 \cdot 10^4$
R_{A3M}	$2,4 \cdot 10^4 \pm 0,5 \cdot 10^4$
R_{A35M}	$1,9 \cdot 10^4 \pm 0,4 \cdot 10^4$
R_J	$8,2 \cdot 10^2 \pm 0,2 \cdot 10^2$
R_{2356M}	$3,2 \cdot 10^4 \pm 0,6 \cdot 10^4$
R_{MM}	$5,3 \cdot 10^3 \pm 1 \cdot 10^2$
p-Phenylendiamin	$3,0 \cdot 10^4 \pm 0,6 \cdot 10^4$

4.3.3. Diskussion der Meßergebnisse

In Tab. 7 sind die Geschwindigkeitskonstanten k_4 und die Protonierungskonstanten K_R von äthylierten und methylierten p-Phenylendiaminen gegenübergestellt.

Tab. 7 Gegenüberstellung von k_4 und K_R von äthylierten und methylierten PPD

PPD	R_M	R_{M3M}	R_{M35M}
$k_4 \left(\frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{sec}} \right)$	$3,2 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$
A $K_R \left(\frac{1}{\text{Mol}} \right)$	$2,5 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^6$	$4,0 \cdot 10^6$
PPD	R_A	R_{A3M}	R_{A35M}
$k_4 \left(\frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{sec}} \right)$	$5,1 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$
B $K_R \left(\frac{1}{\text{Mol}} \right)$	$1,0 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^8$
$\frac{k_4 \text{ (Spalte A)}}{k_4 \text{ (Spalte B)}}$	6,27	6,39	6,37
$\frac{K_R \text{ (Spalte A)}}{K_R \text{ (Spalte B)}}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{40}$

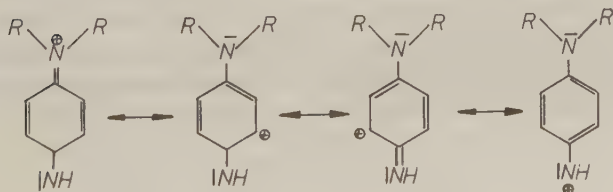
Man erkennt, daß die Chinondiimine der am Stickstoff methylierten p-Phenylendiaminderivate etwa um den Faktor 6 schneller reagieren als die äthylierten. Der Einfluß der Substituenten auf die Kinetik ist innerhalb der Gruppen R_M , R_{M3M} , R_{M35M} und R_A , R_{A3M} , R_{A35M} identisch.

Da die Protonierungsgleichgewichte ebenfalls in konstantem Verhältnis stehen, könnte man statt des Ansatzes Gleichung (11) und (12) zunächst annehmen, daß T jeweils mit unprotoniertem, primär mit A aus T gebildetem R reagiert und daß die Bildung von S doch erst sekundär über das Gleichgewicht (6) erfolgt.

Dies wird jedoch durch die Zahlenwerte der Protonierungskonstanten ausgeschlossen. Aus Tab. 7 folgt, daß die Protonierungskonstanten K_R bei Methylverbindungen etwa um den Faktor 40 kleiner sind als bei Äthylverbindungen (bei gleichem pH-Wert liegen also sehr unterschiedliche Konzentrationen an unprotonierten p-Phenylendiaminen vor), während sich die Geschwindigkeitskonstanten nur etwa um Faktor 6 unterscheiden. Zum anderen haben Untersuchungen der Reaktion $H + R + T \rightleftharpoons 2S$ ergeben (vgl. Tab. 1), daß die Bildung von S über dieses Gleichgewicht viel langsamer verläuft, als die Messungen der Reaktion $T + \text{Ascorbinsäure}$ ergaben. Die Synproportionierung kann tatsächlich nur einen sehr geringen Einfluß auf die Bildung von S haben.

Es wäre noch zu diskutieren, ob nur T oder auch TH^+ mit A reagiert. Im zweiten Fall wäre in Gleichung (13) $k_4 \cdot c_{T_0}$ durch $\frac{k_4 \cdot c_{T_0}}{1 + K_T \cdot H}$ zu ersetzen. Die in der Literatur angegebenen Werte /31/ und die selbst abgeschätzten Werte zeigen jedoch, daß bei den benutzten pH-Werten $K_T \cdot H \ll 1$ ist, so daß diese Möglichkeit wegfällt.

Die Unterschiede zwischen methylierten und äthylierten Verbindungen lassen sich nicht durch verschieden starke Protonierung erklären, sondern durch induktive Effekte:



Durch die elektronenschiebende Wirkung von Alkylgruppen am Stickstoff wird die positive Ladung des Systems abgeschwächt. Der positive I-Effekt der Äthylgruppe ist dabei größer als der der Methylgruppe. Die mesomeren Grenzstrukturen lassen außerdem erkennen, daß partielle positive Ladungen vor allem in den beiden meta-Stellungen zum tertiären Stickstoff auftreten. Werden an diesen Stellen Methylgruppen eingeführt, so tritt eine weitere Abschwächung der Ladung auf.

Wie Tab. 7 zeigt, verläuft die Reaktion um so langsamer je stärker die positive Ladung an den Stickstoffen und am Ring durch Substitution abgeschwächt wird. Man kann daher annehmen, daß die Ascorbinsäure bevorzugt mit positivierten Molekülstellen reagiert.

Der Einfluß der Substitution am Stickstoff ist völlig identisch: Die Äthylgruppe wirkt aufgrund des größeren positiven I-Effekts in höherem Maße verlangsamend auf die Reduktion als die Methylgruppe. Gleichartig kernsubstituierte Methyl- und Äthylverbindungen unterscheiden sich jeweils um denselben Faktor (etwa 6).

Wenn auch der zweite Reaktionsschritt richtig interpretiert war, daß die Ascorbinsäure nicht nur mit T, sondern auch direkt mit S reagiert, müßte die Reaktion von S (und wenig T, vgl. Abb. 10) mit Überschuß an Ascorbinsäure etwa die gleichen k_5 -Werte ergeben. Ein Vergleich von Tab. 5 und 6 zeigt, daß auch diese Forderung nahezu erfüllt ist. Die geringen Abweichungen sind durch die vereinfachte Auswertung, und weil man S aufgrund des Gleichgewichts (6) nicht ohne T herstellen kann, verständlich und liegen meist innerhalb der Fehlerbreite.

Bei den k_5 -Werten sind im Gegensatz zu den k_4 -Werten die Substituenten-Einflüsse nur gering. Diesen Effekt könnte man damit erklären, daß beim Semichinon, als Radikal, die Lokalisierung von Ladungen keine Rolle spielt. ESR-spektroskopische Untersuchungen konnten bisher noch nicht durchgeführt werden.

In Tab. 5 sind noch die kinetischen Daten der vom Typ her andersartigen p-Phenylendiaminderivate angegeben. Sie unterscheiden sich teilweise sehr stark von denen der bisher diskutierten Substanzen. Mit Ausnahme von R_J bilden diese Verbindungen bei der totalen Oxidation primär nur ungeladene (bei p-Penylendiamin und R_{2356M}) oder zweifach positive Chinondiimine (bei R_{MM}). Während die Bildung von ungeladenen Chinondiimininen sehr leicht vor sich geht, lassen sich die zweifach positiven T nur unter extremen Bedingungen herstellen. Die Reaktionen dieser Verbindungen sind deshalb nicht ohne weiteres mit denen der bisher behandelten Substanzen zu vergleichen, wo primär immer nur einfach positiv geladene Chinondiimine auftreten. R_J kann zwar ein einfach positives T bilden, ist aber als einzige Substanz in o-Stellung zum tertiären Stickstoff substituiert. Dies scheint sich auf die Reaktion verlangsamernd auszuwirken. Eine weitere Untersuchung dieses Effekts mit anderen in o-Stellung substituierten p-Phenylendiaminderivaten scheiterte daran, daß diese Substanzen (R_{M2M} , R_{M25M} , R_{A25M} , vgl. Abschnitt 5.3.2. bis 5.3.4.) nur sehr wenig reaktiv sind. Vergleichende Messungen konnten deshalb nicht durchgeführt werden.

R_J ist außerdem die einzige Substanz bei der ein großer Unterschied zwischen den Geschwindigkeitskonstanten k_5 in Tab. 4 und Tab. 5 auftritt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das Semichinon von R_J im Gegensatz zu den anderen PPD sehr langsam von der Ascorbinsäure reduziert wird. Das Gleichgewicht (6) konnte damit bei der in Tab. 5 angegebenen Meßmethode sehr stark in die Reaktion eingreifen (vgl. die Werte von k_3 in Tab. 1). Der zuverlässige Wert ist somit der in Tab. 6.

4.3.4. pH-Abhängigkeit

Eine weitere Untersuchung galt der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten vom pH-Wert. Die Bildung von S wurde mit Unterschuß an Ascorbinsäure und die Reduktion mit Überschuß

gemessen. Der pH-Wert wurde von 4 bis 8 variiert (pH 4 und 6 Citratpuffer, pH 8 Phosphatpuffer).

Es zeigte sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des zweiten Reaktionsschritts mit Zunahme des pH-Werts schneller wurde. Im Gegensatz dazu ist die Bildungsgeschwindigkeit von S praktisch pH-unabhängig. In Tab. 8 sind die Meßergebnisse zusammengefaßt:

Tab. 8: Geschwindigkeitskonstanten gemessen bei λ_S unter Variation des pH-Werts, PPD = R_{M35M} ,

$$c_T = 5 \cdot 10^{-5} M, c_A = 1,25 \cdot 10^{-5} M \text{ bei } k_4, c_T = 5 \cdot 10^{-5} M, \\ c_A = 5 \cdot 10^{-4} M \text{ bei } k_5$$

pH-Wert	$k_4 \left(\frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{sec}} \right)$	$k_5 \left(\frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{sec}} \right)$
4,01	$2,9 \cdot 10^5 \pm 0,3 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^4 \pm 0,1 \cdot 10^4$
6,1	$1,2 \cdot 10^5 \pm 0,1 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^4 \pm 0,2 \cdot 10^4$
8,16	$2,3 \cdot 10^5 \pm 0,2 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^5 \pm 0,1 \cdot 10^5$

Aus der pH-Unabhängigkeit von k_4 könnte man schließen, daß die Ascorbinsäure beim ersten Reduktionsschritt ein Elektron abgibt und damit selbst zum Radikal wird. Protonen würden dabei nicht abgegeben. Im zweiten Reaktionsschritt würde dann dieses Radikal unter Abgabe von zwei Protonen und eines weiteren Elektrons in die bereits angegebene Diketo-Form übergehen. Die Reaktion verliefte in diesem Fall bei höheren pH-Werten schneller, da hier die Ascorbinsäure bereits in ionogener Form vorliegt. ESR-Messungen zur Klärung dieser Annahme konnten noch nicht durchgeführt werden.

4.4. Die Reaktionen mit Sulfit

4.4.1. Bestimmung des Reaktionsmechanismus

Läßt man Sulfit mit Chinondiimin etwa 60 sec reagieren und nimmt dann das Spektrum auf, so sind die Banden von Sulfit und T verschwunden und man erhält, wie bei der Ascorbinsäure, das Spektrum des p-Phenylendiamins (Abb. 21).

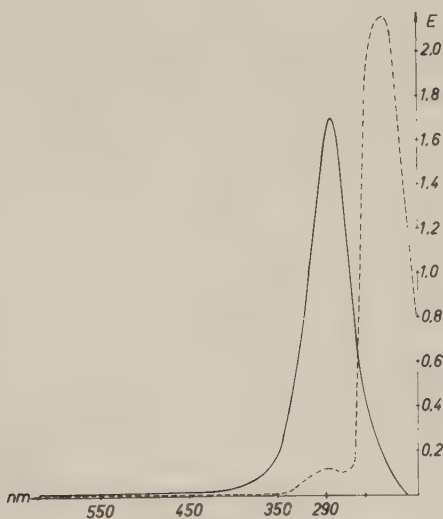


Abb. 21 Reduktion mit Sulfit, Spektrum von T(-) und von T + Sulfit (--) 60 sec nach dem Mischen,
PPD = R_A , $c_T = 1 \cdot 10^{-4} M$, $c_A = 1 \cdot 10^{-4} M$, pH = 6,1

Da die Reaktion von T mit Sulfit schnell verläuft, mußten die Messungen mit der Strömungsapparatur durchgeführt werden.

Im Gegensatz zu den drei anderen Antioxidantien konnte neben der Extinktionsabnahme bei 290 nm noch die Zu- und Abnahme einer neuen Verbindung mit einem Extinktionsmaximum bei 420 nm beobachtet werden.

Da die Extinktion von T und seiner Reduktionsprodukte bei 420 nm sehr gering ist, mußte es sich hier um eine kurzlebige Zwischenverbindung handeln. Zur Aufnahme des Spektrums wurden an der Strömungsapparatur bei vielen Wellenlängen Extinktions-Zeit-Kurven aufgenommen und daraus die Extinktionswerte nach einer bestimmten Reaktionszeit aufgezeichnet. Man erhielt so das Spektrum der postulierten Zwischenverbindung (TA). Die Auftragung von ϵ -Werten ist nicht möglich, da zu viele Stoffe im selben Bereich absorbieren.

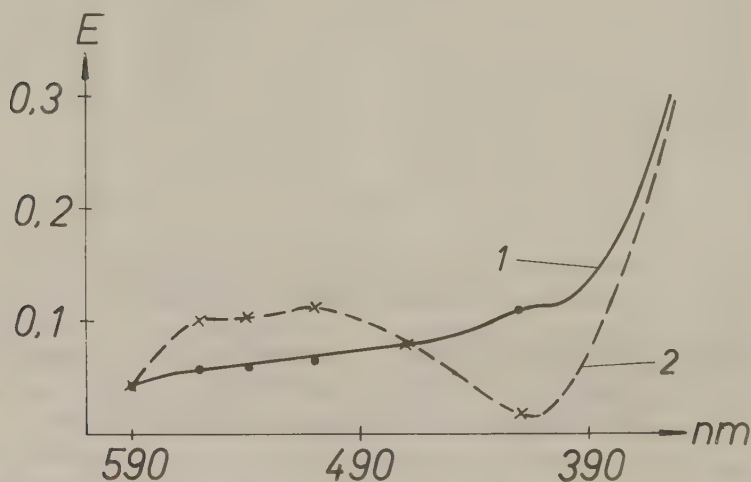


Abb. 22 Spektrum der Zwischenverbindungen TA (1) und von S (2) mit der Strömungsapparatur aufgenommen, PPD = R_{X3M} , $c_T = 5 \cdot 10^{-5} M$, $c_A = 5 \cdot 10^{-4} M$, pH = 6,1

In Abb. 22 ist neben dem Spektrum von TA das des Semichinons angegeben, das intermediär bei Reduktion mit der Ascorbinsäure entsteht.

Entnimmt man den Meßkurven die Extinktionswerte zu verschiedenen Zeitpunkten, so erhält man die Spektren in Abb. 23.

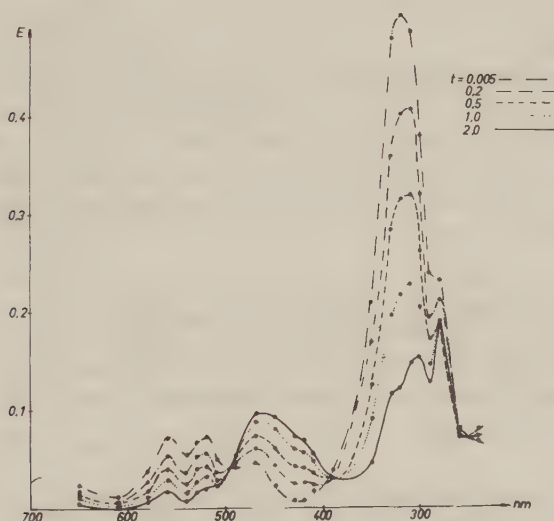


Abb. 23 Spektren der Zwischenverbindung TA nach unterschiedlichen Reaktionszeiten, an der Strömungsapparatur aufgenommen, $PPD = R_{A35M}$, $c_R = 5 \cdot 10^{-5} M$, $c_Q = 3,75 \cdot 10^{-5} M$, $c_A = 2,5 \cdot 10^{-4} M$, $pH = 6,1$

Die Banden des Semichinons sind darauf zurückzuführen, daß hier R und Q im Verhältnis 4 : 3 gemischt wurde, also neben T auch S vorhanden war (vgl. Abb. 10). In dem Maße, wie T verbraucht wird, nimmt aufgrund des Gleichgewichts (6) auch S ab.

Die Reaktionsordnung der Bildung von TA wurde, wie im Abschnitt 4.2. beschrieben, durch Variation der Konzentration jeweils eines Reaktionspartners und Vergleich der Anfangsgeschwindigkeiten bestimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten und die variierten Konzentrationen waren wieder proportional. Es liegt also auch hier eine Reaktion 2. Ordnung gemäß Gleichung (15) vor, die schließlich zu R führt:



Die Messung der Geschwindigkeitskonstanten wurde bei $\lambda_{TA} = 420 \text{ nm}$ durchgeführt, da hier neben der Zwischenverbindung keine weitere Substanz merklich absorbiert. Bei allen Untersuchungen war ein Reaktionspartner im Überschuß vorhanden, so daß die Auswertung wie bei der Reduktion mit Ascorbinsäure vorgenommen werden konnte (Gl. 13).

4.4.2. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Die Konstanten k_7 konnten aus dem Abfall der Geraden $\lg E = f(t)$ berechnet werden, wobei die Steigung unabhängig von A und T war. Dies ist in Tab. 9 gezeigt:

Tab. 9 Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls von TA unterschiedlicher Konzentration gemessen bei λ_{TA} , PPD = R_{M35M} , pH = 6,1

$c_T \left(\frac{\text{Mol}}{\text{l}}\right)$	$c_A \left(\frac{\text{Mol}}{\text{l}}\right)$	$k_7 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	$k_7' \left(\frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{sec}}\right)$
$5 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-2} \pm 0,6 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-3} \pm 0,11 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-2} \pm 0,8 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3} \pm 0,15 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-2} \pm 0,8 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3} \pm 0,15 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-2} \pm 0,8 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3} \pm 0,15 \cdot 10^{-3}$
$1,25 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-2} \pm 0,8 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-3} \pm 0,15 \cdot 10^{-3}$

Die Geschwindigkeitskonstanten k_6 und k_7 , die aus den Messungen mit Überschuß und Unterschuß an Sulfit erhalten wurden, sind in Tab. 10 und 11 zusammengefaßt:

Tab. 10 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion
T + Überschuß an Sulfit gemessen bei λ_{TA} ,
 $c_T = 5 \cdot 10^{-5} M$, $c_A = 5 \cdot 10^{-4} M$, pH = 6,1

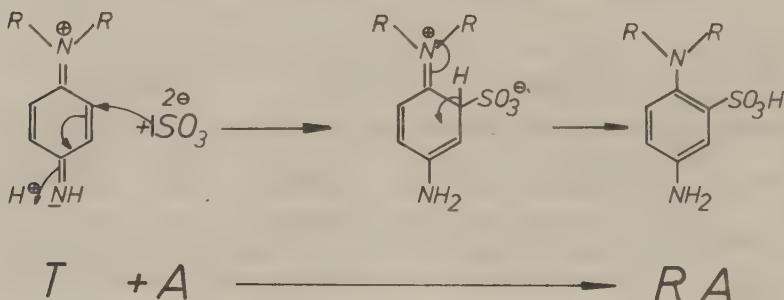
Entwickler	$k_6 \left(\frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{sec}} \right)$	$k_7 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	$k'_7 \left(\frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{sec}} \right)$
R_M	$>3,5 \cdot 10^5$	$2,4 \pm 0,2$	$4,3 \cdot 10^{-2} \pm 0,4 \cdot 10^{-2}$
R_{M3M}	$1,2 \cdot 10^5 \pm 0,2 \cdot 10^5$	$1,2 \pm 0,17$	$3,1 \cdot 10^{-2} \pm 0,3 \cdot 10^{-2}$
R_{M35M}	$2,3 \cdot 10^4 \pm 0,4 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^{-2} \pm 0,12 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3} \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$
R_A	$8,7 \cdot 10^5 \pm 1 \cdot 10^5$	$9,9 \cdot 10^{-1} \pm 1 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-2} \pm 0,2 \cdot 10^{-2}$
R_{A3M}	$5,3 \cdot 10^5 \pm 0,7 \cdot 10^5$	$6,6 \cdot 10^{-1} \pm 0,6 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2} \pm 0,1 \cdot 10^{-2}$
R_{A35M}	$3,2 \cdot 10^5 \pm 0,4 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^{-2} \pm 0,2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-4} \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$
R_J	$9,2 \cdot 10^4 \pm 1 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^{-1} \pm 0,3 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-3} \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$

Tab. 11 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion T + Unterschuß
an Sulfit gemessen bei λ_{TA} , $c_T = 5 \cdot 10^{-5} M$,
 $c_A = 1,25 \cdot 10^{-5} M$, pH = 6,1

Entwickler	$k_6 \left(\frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{sec}} \right)$	$k_7 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	$k'_7 \left(\frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{sec}} \right)$
R_M	$5,6 \cdot 10^5 \pm 0,6 \cdot 10^5$	$2,2 \pm 0,2$	$4 \cdot 10^{-2} \pm 0,4 \cdot 10^{-2}$
R_{M3M}	$1,6 \cdot 10^5 \pm 0,2 \cdot 10^5$	$1,5 \pm 0,2$	$2,7 \cdot 10^{-2} \pm 0,3 \cdot 10^{-2}$
R_{M35M}	$3,3 \cdot 10^4 \pm 0,5 \cdot 10^5$	$4,6 \cdot 10^{-2} \pm 0,9 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-4} \pm 1,1 \cdot 10^{-4}$

4.4.3. Identifizierung der Zwischenverbindung

Aufgrund von Literaturangaben /14/ wurde zunächst angenommen, daß das Chinondiimin ebenso reagiert wie das Chinon und und in einer 1,4-Addition die Entwicklersulfonsäure bildet:



Die bisherigen Experimente lassen dies bereits als sehr unwahrscheinlich erscheinen. Die so gebildete Sulfonsäure müßte nämlich bis ins Sichtbare hinein absorbieren (siehe Abb. 22) und sofort wieder zerfallen, wobei als Zerfallsprodukt der unsulfonierte Entwickler entsteht.

Zur Klärung wurden, wie unter 5.3.8. und 5.3.9. beschrieben, 5-Amino-2-dimethylamino-benzolsulfonsäure und 5-Amino-2-diäthylamino-benzolsulfonsäure präparativ hergestellt. Das Spektrum dieser Sulfonsäuren (Abb. 24) zeigt, daß weder die oxidierte, noch die unoxidierte Form der sulfonierten Verbindung im Sichtbaren absorbiert.

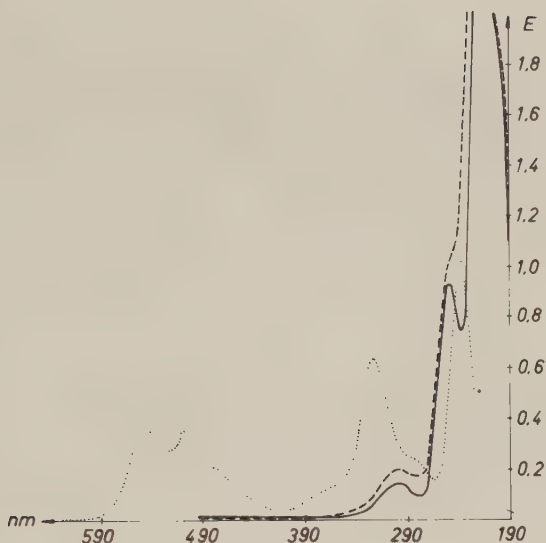
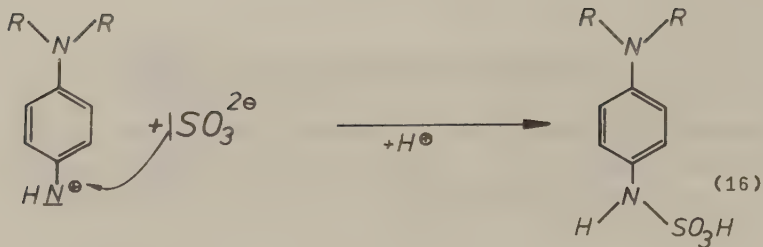


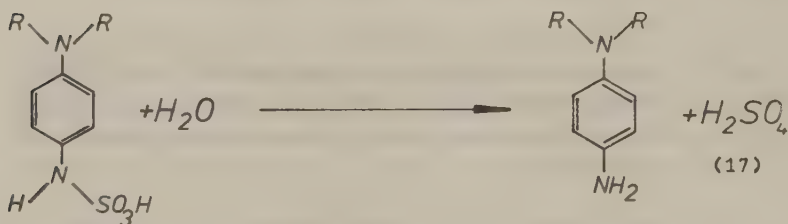
Abb. 24 Spektrum der unoxidierten (—) und mit Jod im molaren Verhältnis Sulfonsäure: Jod = 2 : 1 oxidierten 5-Amino-2-diäthylamino-benzolsulfonsäure, Semichinon von R_A , Konzentration jeweils $1 \cdot 10^{-4}$ M

Ein Zerfall dieser Entwicklersulfonsäure unter Bildung des entsprechenden p-Phenylendiamins ist damit auch auszuschließen. In diesem Fall müßte ja bei der teilweisen Oxidation das dazugezeichnete Semichinon entstehen, das im Sichtbaren absorbiert. Dieser Reaktionsmechanismus scheidet damit aus.

Die zweite Reaktionsmöglichkeit besteht darin, daß das Sulfit nicht am Benzolring, sondern ähnlich wie bei der Farbkupplung (vgl. Gl. 2 und 16), am Stickstoff angreift.



In der Literatur /24/25/ findet man Angaben über N-Sulfonsäuren von Anilinderivaten; danach sind diese sehr hydrolyseempfindlich und zerfallen in Wasser in das Anilinderivat und Sulfat.



Die Beständigkeit dieser N-Sulfonsäuren ist außerdem stark von den Substituenten am Benzolring abhängig. Sind beide zum sulfonierten Stickstoff o-ständigen Wasserstoffe durch Gruppen mit positivem I-Effekt, wie z.B. die Methylgruppe, ersetzt, so sind diese Verbindungen in wässriger Lösung viel stabiler als die unsubstituierten.

Bei den Konstanten in den Tabellen 10 und 11 können die, aufgrund von Literaturhinweisen vermuteten, Substituenten-Einflüsse festgestellt werden: Die Zwischenverbindungen der am Ring unsubstituierten Chinondiimine zerfallen viel schneller als die mono- und dimethylierten. Die in Abb. 25 dargestellten Meßkurven von unterschiedlich substituierten p-Phenylendiaminen geben diese Substituenten-Einflüsse sehr deutlich wieder.

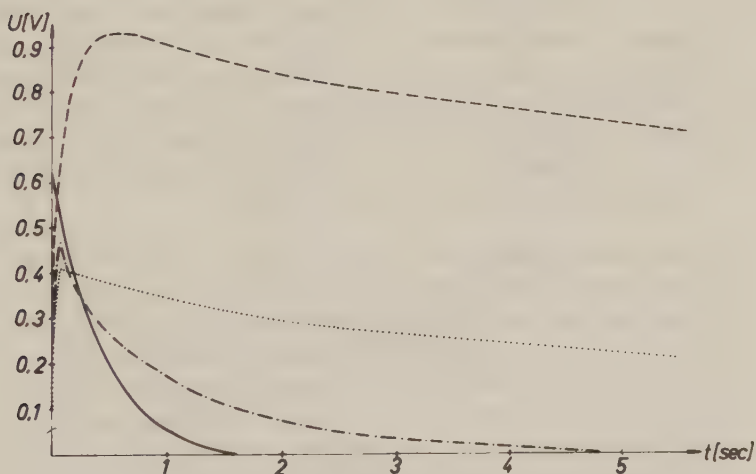


Abb. 25 Meßkurven bei λ_{TA} von unterschiedlich substituierten PPD, --- R_{M35M} , R_J , -.-.- R_X , — R_M ,
 $c_T = 5 \cdot 10^{-5} M$, $c_A = 5 \cdot 10^{-4} M$, $pH = 6,1$

Es ist jedoch auch noch ein anderer Mechanismus zu diskutieren: Beobachtet man die Reaktion T + Sulfit nicht bei λ_{TA} , sondern bei λ_{Smax} , so erhält man Meßkurven, die durch ein Maximum laufen, ähnlich wie bei λ_{TA} (vgl. Abb.25).

Entgegen der vorher vertretenen Annahme, könnte also doch die Benzolsulfonsäure (RA) entstehen, die aber nicht wie angenommen hydrolisiert, sondern mit T in einer der Synproportionierung (6) analogen Reaktion zu S und dem sulfonierten Semichinon SA synproportioniert:



Die ansteigenden Kurven (vgl. Abb. 25) bei 420 nm und das in der Strömungsapparatur aufgenommene Spektrum (Abb. 22 und 23) wären dann dem SA zuzuschreiben, der Abfall dem Zerfall dieser Verbindung. RA selbst wäre wegen der schnellen Reaktion mit T nicht faßbar. Bei λ_S könnte man zuerst die Bildung von S und SA und dann, aufgrund der ebenfalls vorhandenen Extinktion von SA bei λ_S (vgl. Abb. 22) den Zerfall von SA beobachten. Alle Meßergebnisse würden also mit diesen Überlegungen im Einklang sein.

Zur Überprüfung dieser Theorie wurde in der Strömungsapparatur T mit der Sulfonsäure zur Reaktion gebracht. Wäre der diskutierte Reaktionsmechanismus richtig, so hätte die Bildung von S bei λ_S beobachtet werden können. Die Versuche zeigten aber, daß die beiden Substanzen nicht miteinander reagierten. Dieser Mechanismus muß damit ausgeschlossen werden. Die Meßergebnisse lassen sich also nur mit der Bildung einer N-Sulfonsäure erklären.

Nur als Nebenreaktion in sehr geringem Umfang könnte die Ringsulfonierung eintreten. Reduziert man nämlich das Chinondiimin mit äquimolaren Mengen an Sulfit zu R, oxidiert wieder, versetzt erneut mit Sulfit usw., so verringert sich im Gegensatz zur Ascorbinsäure das erneut oxidierbare PPD (vgl. Abb. 26). Diese Erscheinung könnte aber auch damit erklärt werden, daß dieses Oxidationsprodukt eventuell unter

Bildung von Chinonmonimin oder ähnlichen Verbindungen zerstört wird. Solche Reaktionen laufen aber nur sehr langsam ab und haben keinen Einfluß auf die Bildung und den Zerfall von TA.

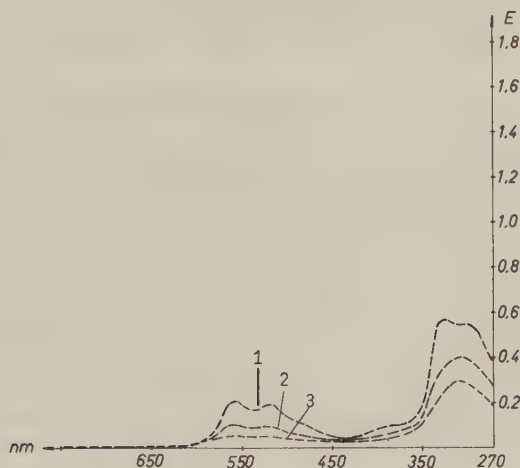


Abb. 26 Spektren von S, durch mehrmaliges (1., 2., 3.) Reduzieren mit Sulfit und Oxidieren mit Jod erhalten, $\text{PPD} = R_A$, $c_{\text{To}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $c_A = 8 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $\text{pH} = 6,1$

4.4.4. pH-Abhängigkeit

Zur Klärung des Mechanismus ist weiterhin die Abhängigkeit vom pH-Wert wichtig. Sie wurde bei zehnfachem Überschuß an Sulfit gemessen.

Die Bildungsgeschwindigkeit von TA nahm mit wachsendem pH-Wert zu, jedoch entsprach einer Änderung von H^+ um den Faktor 10^4 nur eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 10 (vgl. Tab. 12).

Tab. 12 Geschwindigkeitskonstanten gemessen bei λ_{TA} unter Variation des pH-Werts,
 $PPD = R_{M35M}$, $c_T = 5 \cdot 10^{-5} M$, $c_A = 5 \cdot 10^{-4} M$

pH-Wert	$k_6 (\frac{1}{Mol \cdot sec})$	$k_7 (sec^{-1})$	$k_7' (\frac{1}{Mol \cdot sec})$
3,97	$9 \cdot 10^{3 \pm 1} \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^{-2 \pm 0,6} \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-4 \pm 1} \cdot 10^{-4}$
5,07	$1,2 \cdot 10^{4 \pm 0,1} \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^{-2 \pm 0,12} \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3 \pm 0,2} \cdot 10^{-3}$
6,1	$2,3 \cdot 10^{4 \pm 0,4} \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^{-2 \pm 0,12} \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3 \pm 0,2} \cdot 10^{-3}$
7,1	$5,1 \cdot 10^{4 \pm 0,6} \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^{-2 \pm 0,7} \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-4 \pm 1} \cdot 10^{-4}$
8,2	$9,2 \cdot 10^{4 \pm 1} \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^{-1 \pm 0,2} \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-3 \pm 0,4} \cdot 10^{-3}$

Die Verringerung der Bildungsgeschwindigkeit von TA bei niedrigem pH-Wert ist darauf zurückzuführen, daß Sulfit im Sauren teilweise ein instabiles Hydrogensulfition bildet, das unter Wasserabspaltung zu Bisulfit wird.



Die aktuelle Konzentration an Sulfit ist also bei niedrigem pH-Wert kleiner als bei hohem pH-Wert. Damit ist die Reaktionsgeschwindigkeit im Sauren ebenfalls kleiner als im Alkalischen, was das Experiment auch beweist.

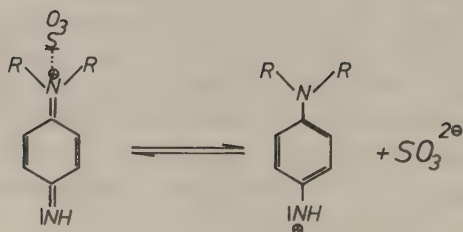
Die Zerfallsgeschwindigkeit von TA ist pH-unabhängig. In die Reaktion (17) geht also H^+ nicht ein. Wie die Reaktionsgleichung zeigt, ist jedoch Wasser zur Spaltung von TA nötig. Die Reaktion muß also als Reaktion 2. Ordnung aufgefaßt werden, so daß k_7 nur eine Geschwindigkeitskonstante Pseudo 1. Ordnung ist. Daher sind in Tab. 9, 10, 11 und 12 zusätzlich die aus k_7 mit $c_{H_2O} = 55,5 \text{ M}$ berechneten wahren Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung k'_7 angegeben.

4.4.5. Einfluß der Substituenten

Betrachtet man den Gang der Konstanten k_6 (in Tab. 9) der methylierten und der äthylierten Verbindungen, so stellt man fest, daß sich die Werte von R_M (aus Tab. 10) und R_{M3M} und die von R_{M3M} und R_{M35M} jeweils um den Faktor 5 unterscheiden, während entsprechende äthylierte Verbindungen nur jeweils um den Faktor 1,6 differieren. In beiden Gruppen kann man aber feststellen, daß mit der Zahl der Substituenten in m-Stellung zum Stickstoff die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer wird. Die Ursache für die systematische Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit ist, ähnlich wie bei der Ascorbinsäure, in der unterschiedlichen Abschwächung der positiven LÖadung an den Stickstoffen und am Benzolkern durch den positiven induktiven Effekt der Substituenten zu suchen.

Je weniger positiv das T ist, desto langsamer reagiert es mit Sulfit. Damit ist aber nicht zu erklären, warum sich der induktive Effekt der Methylgruppen in m-Stellung bei den N-methylierten Verbindungen in weit größerem Ausmaß auswirkt als bei den N-äthylierten.

Eine Erklärungsmöglichkeit bietet die Annahme eines Addukts von SO_3^{2-} mit dem tertiären Stickstoff als vorgelagertes Gleichgewicht:



Bei R_M liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite, erst Methylgruppen am Ring verschieben es nach rechts, während es bei R_A aufgrund des größeren positiven I-Effekts und der sterischen Hinderung von vorneherein nach rechts verschoben ist. Weitere Methylgruppen haben hier kaum mehr Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts. Wenn man annimmt, daß nur das freie T reagiert, nicht das Addukt, haben die Methylgruppen am Ring bei den Äthylverbindungen einen geringeren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit als bei den Methylverbindungen, wie es dem Experiment entspricht.

Das Chinondiimin der Verbindung R_J läßt sich wegen der beiden Ringe am Stickstoff und der Substituenten in o-Stellung schlecht in die anderen PPD einreihen. Aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit der Substituenten sollte diese Verbindung ähnlich reagieren wie R_M . Dies kann aber nur bei der Bildung von TA festgestellt werden. Beim Zerfall von TA zeigt sie mehr das Verhalten von R_{M35M} oder R_{A3M} .

Das Chinondiimin von R_J zeigt also mit Sulfit ein ähnliches Verhalten wie die anderen p-Phenylendiaminderivate, während die Reduktion mit Ascorbinsäure bei dieser Verbindung um Faktor 20 - 30 langsamer verläuft, als bei den übrigen Entwicklereinstoffen.

4.4.6. Vergleich der Antioxidantien

Von den untersuchten Antioxidantien erwies sich die Ascorbinsäure als die am schnellsten reduzierende Verbindung. Für die praktische Verwendung wäre sie nur zusammen mit R_J oder R_{A35M} brauchbar. In den übrigen Fällen würde die Ascorbinsäure das bei der Entwicklung am Silberkorn entstehende und für die Farbstoffbildung benötigte Chinondiimin reduzieren, bevor es zur Farbkupplung gekommen wäre. Die Farbentwicklung würde also durch die Ascorbinsäure gestört.

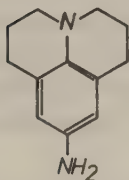
Hydroxylamin, das bereits in Farbentwicklerlösungen Verwendung findet, und Hydrazin reagieren beide genügend langsam. Sie sind beide gut als Antioxidantien geeignet, zumal Hydroxylamin bei höheren pH-Werten wieder langsamer reagiert, was allerdings auch auf einen Zerfall der Verbindung zurückzuführen sein könnte.

Entgegen der bisherigen Annahme /14/ konnte in dieser Arbeit bewiesen werden, daß das Chinondiimin von Sulfit über eine N-Sulfonsäure als Zwischenverbindung zum p-Phenylendiaminderivat reduziert wird und keine am Benzolkern sulfonierten p-Phenylendiamine bildet. Die Farbverfälschungen durch Sulfit beruhen also nicht auf der Bildung neuer Verbindungen, sondern auf der verschieden großen Reaktionsgeschwindigkeit des Chinondiimins mit den drei Kupplungssubstanzen, mit der die Reaktion durch Sulfit konkurriert. Daher beeinträchtigt das Sulfit bevorzugt die langsame Kupplung zum Purpurfarbstoff, während die schnelle Kupplung zum Blaugrünfarbstoff nahezu unbeeinflusst bleibt.

Ein optimaler Schutz gegen die Autoxidation kann nur durch eine geeignete Kombination aus Entwickler und Antioxidantien erreicht werden.

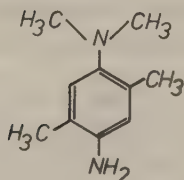
5. Präparativer Teil

5.1. Hergestellte Substanzen



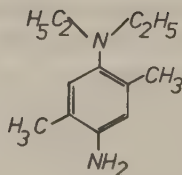
I

9-Aminojulolidin (R_J)



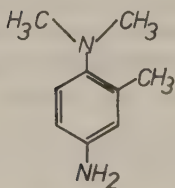
II

4-Amino-2,5-dimethyl-
-N,N-dimethylanilin (R_{M25M})



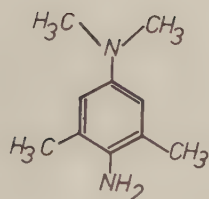
III

4-Amino-2,5-dimethyl-
-N,N-diäthylanilin (R_{A25M})



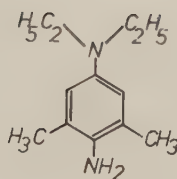
IV

4-Amino-2-methyl-
-N,N-dimethylanilin (R_{M2M})



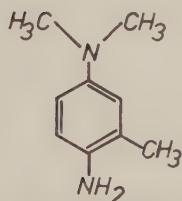
V

4-Amino-3,5-dimethyl-
-N,N-dimethylanilin (R_{M35M})



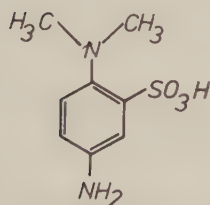
VI

4-Amino-3,5-dimethyl-
-N,N-diäthylanilin (R_{A35M})



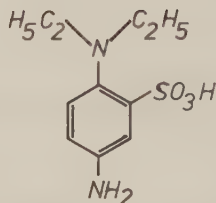
VII

4-Amino-3,methyl-
-N,N-dimethylanilin (R_{M3M})



VIII

5-Amino-2-dimethylamino-
-benzolsulfonsäure (R_{M2S})



IX

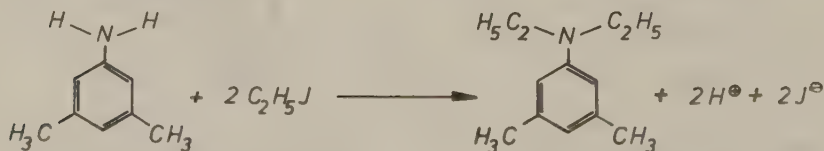
5-Amino-2-diäthylamino-
-benzolsulfonsäure (R_{A2S})

Solche p-Phenylendiaminderivate werden im Handel kaum angeboten. Bei den Verbindungen, die käuflich zu erwerben sind, wurden durch eigene Messungen meist auf die Oxidation katalytisch wirkende Verunreinigungen festgestellt. Aus diesem Grund mußten diese Substanzen selbst präparativ hergestellt werden. Fast alle diese Verbindungen sind in der Literatur beschrieben. Es zeigte sich aber, daß die so hergestellten Entwickler entweder verunreinigt oder, nach dem Reinigen, bereits so stark oxidiert waren, daß sie für die Messungen nicht mehr brauchbar waren. Es mußten deshalb spezielle Verfahren entwickelt werden, um p-Phenylendiaminderivate herzustellen, die völlig frei von oxidierten Anteilen und störenden Verunreinigungen, wie z.B. Schwermetallionen, sind.

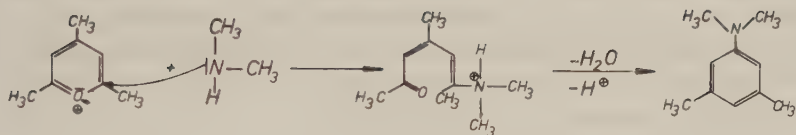
5.2. Reaktionsmechanismen

5.2.1. Die Herstellung von N,N-Dialkyltoluidinen und -xylidinen /28/

Die Ausgangsverbindungen für die Substanzen II-VII sind die entsprechenden N,N-Dialkyltoluidine und -xylidine. Diese sind für die Verbindungen II, IV und VII im Handel erhältlich. Für die Verbindungen III und VI werden sie durch Umsetzung von 2,5-Dimethylanilin bzw. 3,5-Dimethylanilin mit Äthyljodid nach folgendem Reaktionsschema hergestellt:

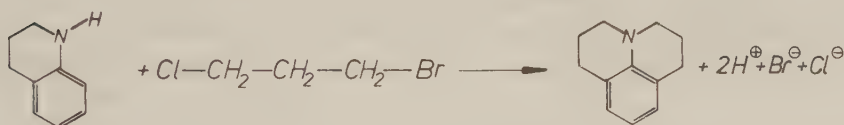


Das 3,5-Dimethyl-N,N-dimethylanilin, aus dem die Verbindung V synthetisiert wird, kann man aus 2,4,6-Trimethyl-pyryliumperchlorat und Dimethylamin erhalten: /29/



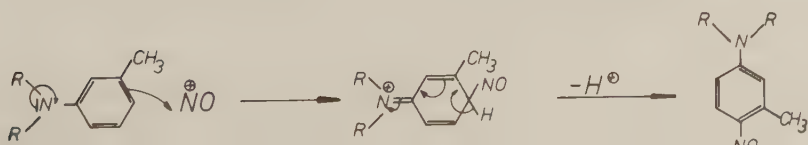
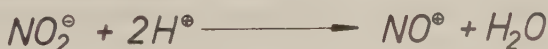
Die Entwicklersubstanz R_J unterscheidet sich von den übrigen dadurch, daß die Substituenten am Stickstoff und in o-Stellung am Benzol jeweils einen Ring bilden. Als Ausgangsverbindung dafür dient das 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin. Durch Erhitzen mit 1-Chlor-3-brompropan erfolgt sowohl die Substitution am Stickstoff, als auch der Ringschluß zum 2,3,6,7-Tetrahydro-1H,5H-benzo(ij)-chinolin, das Julolidin genannt wird.

Reaktionsschema: /26/



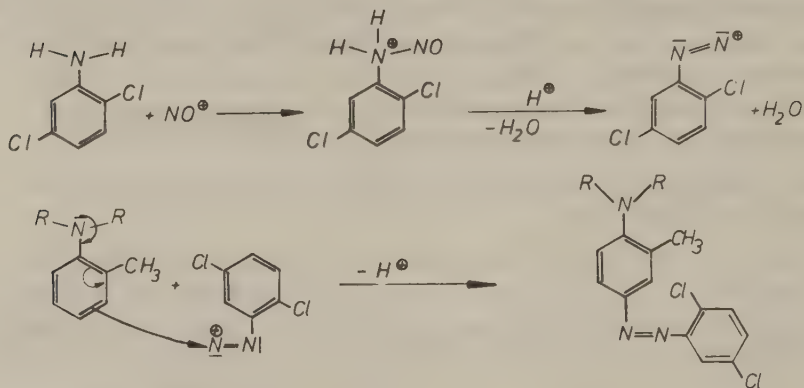
5.2.2. Die Einführung einer zweiten stickstoffhaltigen und reduzierbaren Gruppe /28/

Als stickstoffhaltige und reduzierbare Gruppe dient entweder eine Nitroso- oder eine Azogruppe. Die Ausgangsverbindungen der Substanzen V- VII lassen sich ohne Schwierigkeiten in p-Stellung zum Stickstoff nitrosieren:



Bei den Verbindungen I-IV stören die Substituenten in o-Stellung die Nitrosierung. Durch den positiven induktiven Effekt der Methylgruppe erhöht sich die Elektronendichte in den m-Stellungen zum Stickstoff, nicht aber in der p-Stellung. Der elektrophile Angriff der Nitrosyliumkationen ist dadurch gehemmt; die Nitrosierung läßt sich schlecht oder gar nicht durchführen.

Um hier eine Stickstoffgruppe einzuführen, muß das Anilinderivat mit einem stark elektrophilen Diazoniumkation gekuppelt werden. Am besten ist dazu das diazotierte 2,5-Dichloranilin geeignet /27/.



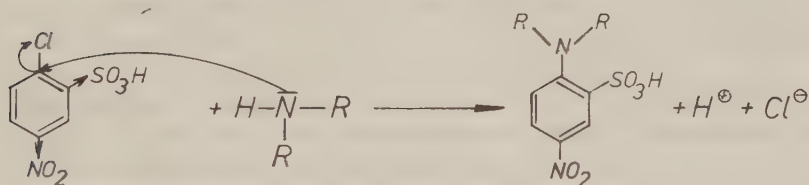
Die Diazotierung von 2,5-Dichloranilin ist allerdings mit großen Schwierigkeiten verbunden.

Das 2,5-Dichloranilin ist in halbkonzentrierter Schwefelsäure, in der die Umsetzung mit Natriumnitrit abläuft, nahezu unlöslich. Die Diazotierung muß deshalb in Suspension durchgeführt werden. Die Vollständigkeit der Reaktion hängt dabei sehr stark von der Teilchengröße des pulverisierten 2,5-Dichloranilins ab. Selbst bei feinsten Verteilung bleibt meistens ein unumgesetzter Rest zurück. Es hat sich, entgegen üblicher Vorschriften /27/, als vorteilhaft erwiesen, den Ansatz für die Diazotierung, im Vergleich zur Kupplungskomponenten, um zehn Prozent zu vergrößern.

Das überschüssige Natriumnitrit, das die anschließende Azokupp-
lung stört, wird mit Harnstoff zerstört und das nicht umgesetzte
2,5-Dichloranilin abfiltriert. Die anschließende Kupplung führt
dann bei diesem Verfahren zu Azoverbindungen, die ohne Schwierig-
keiten gereinigt und kristallin erhalten werden können, während
die Umsetzung äquimolarer Mengen an 2,5-Dichloranilin, Natrium-
nitrit und N,N-Dialkyltoluidin bzw. -xylidin zu Produkten führt,
die offensichtlich mit überschüssigem Toluidin bzw. Xylidin ver-
unreinigt sind und dadurch zu einer zähen Masse führen, die nicht
zum Kristallisieren gebracht werden kann.

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen für die sulfonierten
Entwicklersubstanzen VIII und IX unterscheidet sich grundsätz-
lich von den vorher genannten Methoden.

Die Dialkylaminogruppe wird hier durch eine nukleophile Substi-
tution in den Benzolring eingeführt, an dem bereits die reduzier-
bare Nitrogruppe hängt. Man setzt dazu 5-Nitro-2-chlor-benzolsul-
fonsäure mit Diäthyl- bzw. Dimethylamin um. Die beiden elektro-
nenziehenden Gruppen, die Sulfo- und die Nitrogruppe, bewirken
an der Stelle, an der das Chlor sitzt, einen starken Elektronen-
unterschuss, sodaß das Amin nukleophil angreifen kann und das Chlor
verdrängt /20/:

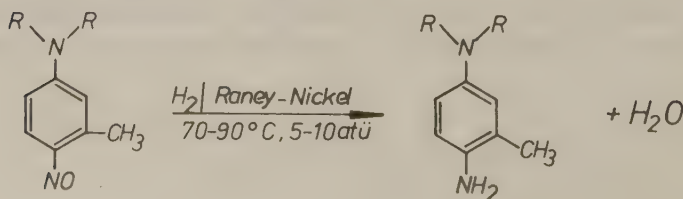


Man hat nun mit den Nitroso-, Azo- und Nitroverbindungen drei
Stoffklassen, die sich durch Reduktion in p-Phenylendiamin-
-derivate überführen lassen.

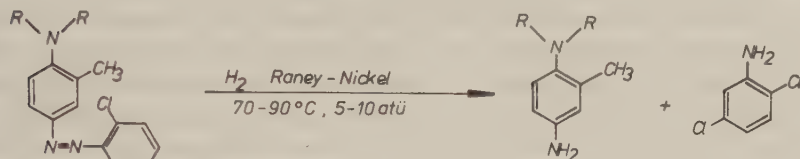
5.2.3. Die Reduktion

Da p-Phenylendiaminderivate von Luftsauerstoff sehr leicht oxidiert werden können und die Oxidation durch Schwermetallionen noch beschleunigt wird, ist die Reduktion mit Eisen oder Zink und Salzsäure für diese Verbindungen nicht geeignet. Das Arbeiten in stark saurem Medium, das langwierige Ausfällen der Metallionen mit Natronlauge oder Schwefelwasserstoff und das anschließende Neutralwaschen führt zur Zerstörung der empfindlichen p-Phenylendiamine, auch wenn es unter größtem Aufwand gelingen sollte, völlig sauerstofffrei zu arbeiten. Eine sehr saubere und schnelle Methode bietet sich mit der katalytischen Druckhydrierung an /28/. Die dringend erforderliche Möglichkeit, das Reaktionsgemisch unter Inertgasatmosphäre zu entnehmen, besteht jedoch bei keinem der Hydrierapparate, die im Handel angeboten werden. Es wurde deshalb eine Hydrierapparatur entwickelt, die ein völlig sauerstofffreies Aufarbeiten der Reaktionslösung erlaubt. Das Gerät und die Arbeitsmethode werden im Abschnitt 5.2.4. beschrieben. Bei Temperaturen zwischen 70°C und 90°C, 5-10 atü Wasserstoffdruck, mit Raney-Nickel als Katalysator und mit Äthanol als Lösungsmittel gelingt es, die Substanzen aller drei Stoffklassen quantitativ zu reduzieren.

Die Reduktion von Nitroso- und Nitroverbindungen liefert neben dem gewünschten p-Phenylendiaminderivat nur noch Wasser. Die ausreagierte Lösung wird, wie unter 5.2.4. beschrieben, unter Stickstoff in eine D-5-Stickstofffritte gegossen und der Katalysator abgesaugt. Die klare Lösung versetzt man mit der berechneten Menge Salz- oder Schwefelsäure. Die Salze der Substanzen können so analysenrein erhalten werden.



Durch die Spaltung der Stickstoff-Stickstoff-Bindung bildet sich bei der Hydrierung der Azoverbindungen neben dem gewünschten p-Phenylendiamin das 2,5-Dichloranilin:



Beide Stoffe müssen anschließend getrennt werden. Die in der Literatur angegebene Methode, durch Zugabe von Säure nur das Salz des p-Phenylendiamins auszufällen, führt stets zu Gemischen beider Substanzen; auch die destillative Trennung erwies sich als unbrauchbar. Man kann aber die unterschiedliche Wasserlöslichkeit der Salze beider Verbindungen zur Trennung ausnützen. Nach der Reduktion gibt man zu der alkoholischen Lösung die berechnete Menge Säure, um das entsprechende Salz des p-Phenylendiamins und das Monochlorid des bzw. Halbsulfat 2,5-Dichloranilins auszufällen. Der Alkohol wird bis zur Trockne abgezogen, das Salz des p-Phenylendiamins mit Wasser gelöst und das unlösliche Salz des 2,5-Dichloranilins mit der Stickstofffritte abgesaugt. Die wäßrige Lösung enthält dann nur das Salz des p-Phenylendiamins, das dann mit Alkohol und Äther ausgefällt wird.

5.2.4. Beschreibung der Hydrierapparatur

In Abbildung 30 ist die Hydrierapparatur schematisch dargestellt. Das Druckgefäß 1, das Manometer 8, die Ventile 3 bis 6, sowie alle starren Druckleitungen bestehen aus widerstandsfähigem V4A-Stahl. Der Deckel des Stahlzylinders wird mit sechs Schrauben angeschraubt und mit einem O-Ring aus Perbunan (bei Temperaturen

bis 80°C) oder Teflon (bei Temperaturen bis 250°C) gedichtet. Die Dichtungen der Ventile 3 bis 6 bestehen ebenfalls aus Teflon. Der Messingheizmantel 2 ist über einen PVC-Gewebes Schlauch an einen Tischthermostaten mit Umwälzpumpe angeschlossen. Es kann Wasser oder - für höhere Temperaturen - Öl umgepumpt werden. Das Druckgefäß wird mit einer Schüttelmaschine bewegt, damit die zu reduzierende Substanz, der Katalysator und der Wasserstoff gut miteinander vermischt werden. Die Verbindung zwischen dem Manometer 8 und dem Deckelventil 3 besteht deshalb aus einem Hochdruckschlauch. Für die übrigen Druckleitungen wurden 10 mm dicke Edelstahlrohre verwendet.

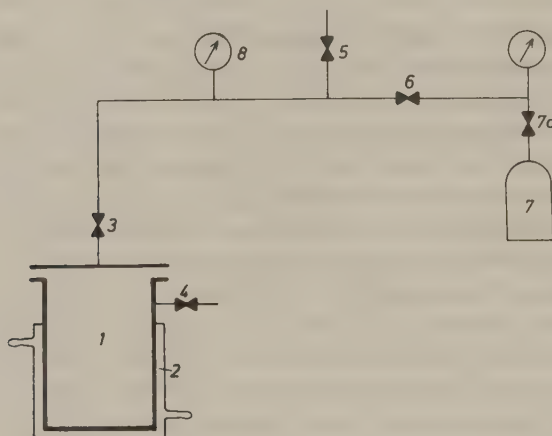


Abb.30: Hydrierapparatur

1 Druckgefäß, 2 Heizmantel, 3 Einlaßventil, 4 Auslaßventil, 5 Ventil für Stickstoff/Vakuum, 6 Hauptventil, 7 Wasserstoffstahlflasche mit Reduzierventil 7a, 8 Manometer

5.2.4.1 Funktionsbeschreibung

Das Druckgefäß 1 wird mit dem Katalysator und der Reaktionsmischung gefüllt und gut verschlossen. Das Ventil 4 und das Wasserstoffventil 7a sind geschlossen. Man evakuiert die Apparatur über den Rohranschluß bei Ventil 5 und spült anschließend mit gereinigtem Stickstoff. Nachdem dieser Vorgang zwei- bis dreimal wiederholt wurde, evakuiert man und schließt das Ventil 5. Dann öffnet man das Ventil 7a und gibt den gewünschten Wasserstoffdruck in die Apparatur. Die beiden Ventile 3 und 6 werden ebenfalls geschlossen. Anschließend schaltet man den Thermostaten ein, der die thermostatierte Flüssigkeit durch den Heizmantel pumpt und setzt die Schüttelmaschine in Gang. Nach Beendigung der Reaktion läßt man auf Zimmertemperatur abkühlen und öffnet das Ventil 3; man kann dann am Manometer 8 den Wasserstoffverbrauch ablesen. Den Überdruck läßt man am Ventil 5 über ein Quecksilberventil ab, öffnet Ventil 4 und läßt Stickstoff über das Ventil 5 durch die Apparatur strömen, um das Reaktionsprodukt vor Luftoxidation zu schützen. Die Reaktionsmischung wird dann mit einem PVC-Schlauch über das Ventil 4 in eine Stickstofffritte gegossen, und der Katalysator abgesaugt.

5.2.4.2. Herstellung von Raney-Nickel /24/

In einem 2 l-Becherglas werden 10 g einer 50 % Nickel enthaltenden Aluminium-Nickel-Legierung in 100 ml Wasser aufgeschwemmt. Dann wird festes Natriumhydroxid ohne Kühlen so schnell zugegeben, daß es gerade nicht überschäumt. Wenn bei weiterer Natriumhydroxid-Zugabe keine nennenswerte Reaktion mehr stattfindet, läßt man 10 Minuten stehen und erwärmt anschließend auf dem Wasserbad auf 70°C. Das Nickel setzt sich schwammig zu Boden, die überstehende wäßrige Schicht wird dekantiert, der Kontakt zwei- bis dreimal mit Wasser, danach zwei- bis dreimal mit Äthanol unter Durchschütteln und Dekantieren gewaschen. Der Katalysator muß stets unmittelbar vor der Verwendung hergestellt werden.

5.3. Darstellungen

Die p-Phenylendiaminderivate mußten sorgfältig vor Luftoxidation geschützt werden. Nach der katalytischen Reduktion wurden deshalb alle Arbeiten in Schlenkrohren und Stickstoffritten durchgeführt, die vor dem Gebrauch einige Male evakuiert und mit Stickstoff gespült worden waren. Beim Öffnen der Glasgeräte wurde der Luftsauerstoff durch einen Stickstoff-Gegenstrom von den empfindlichen Substanzen abgehalten. Der im Handel erhältliche, nachgereinigte Stickstoff wurde noch mit dem BASF-Katalysator R3-11, CrSO_4 -Lösung, 30 prozentiger Natronlauge und KOH-Plättchen von restlichem Sauerstoff und Kohlendioxid befreit.

Die Elementaranalysen wurden an einem Universal-Verbrennungsautomat nach Monar der Firma Heraeus durchgeführt. Die Bestimmung von Kristallwasser erfolgte nach der Methode von Karl Fischer. Die Zahl der Säurereste an den Salzen wurde durch Titration bestimmt.

5.3.1. 9-Amino-julolidin. $\frac{3}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$

Die Verbindung wird aus 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin über die Zwischenstufen Julolidin und 9-(2,5-Dichlorphenylazo)-julolidin hergestellt.

5.3.1.1. Julolidin /26/

Eine Mischung aus 66,5g (0,5 Mol) 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin und 400g (etwa 2,5 Mol) 1-Chlor-3-brom-propan wird unter Rühren und Rückfluß im Ölbad 20 Stunden lang auf $150-160^\circ\text{C}$ erhitzt. Danach wird die Reaktionsmischung gekühlt, eine Lösung von 50 ml konzentrierter Salzsäure in 500 ml Wasser zugefügt und das überschüssige 1-Chlor-3-brom-propan durch Wasserdampfdestillation entfernt. Der saure Rückstand der Wasserdampfdestillation wird mit 75 ml 40 %iger Natronlauge alkalisch gemacht und das Julolidin zweimal mit 150 ml Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird mit 150 ml Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumkarbonat getrocknet. Der Äther wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert.

Kp_1 : 105-110 $^\circ\text{C}$

Fp. : 34-36 $^\circ\text{C}$

Ausbeute: 67g = 77% d.Th.

5.3.1.2. 9-(2,5-Dichlorphenylazo)-julolidin

Diazotierung: /27/

Man trägt 17,8g (0,11 Mol) feinpulverisiertes 2,5-Dichloranilin unter starkem Rühren und Eiskühlung in 60ml halbkonzentrierte Schwefelsäure ein. Zu dieser Suspension tropft man bei einer Temperatur unter 5°C eine Lösung von 7,6 g (0,11 Mol) Natriumnitrit in 40 ml Wasser langsam zu. Die eiskalte, hellbraune Diazoniumsalzlösung wird, zur Zerstörung überflüssigen Nitrits, mit wenig Harnstoff versetzt und dann filtriert.

Kupplung:

Das Filtrat wird unter starkem Rühren bei 0-5°C sofort zu einer Suspension von 17,3 g (0,1 Mol) Julolidin in 10 ml konzentrierter Salzsäure und 50 ml Wasser getropft. Die Suspension wurde vorher durch Schmelzen des Julolidins, das bereits mit der verdünnten Säure versetzt war, und schnellem Abkühlen hergestellt. Nach beendeter Zugabe der Diazoniumsalzlösung wird das Reaktionsgemisch etwa eine Stunde im Eisbad gekühlt und dann mit einer Glasfilternutsche abgesaugt. Der entstandene rote Azofarbstoff wird an der Luft getrocknet.

Dieses Rohprodukt muß nun noch einem aufwendigen Reinigungsprozeß unterworfen werden:

Man löst die entstandenen 31 g des Farbstoffs heiß in 500 ml Eisessig. Die kochende Lösung wird durch einen Heißwassertrichter filtriert. Nach dem Erkalten überschichtet man den Eisessig mit einer 2-3 mm dicken Petrolätherschicht; an der Grenzschicht entsteht sofort ein Feststoff. Zur vollständigen Ausfällung läßt man vorsichtig Wasser zufließen. Dabei muß mit dem Glasstab an der Becherglaswandung stark gerieben werden, um eine ölige Ausscheidung des Produkts zu verhindern. Die filtrierte Azoverbindung wird dann zwei bis drei Mal in destilliertem Wasser digeriert, abfiltriert und bei 80°C im Trockenschrank getrocknet.

Diese, nun bereits ziemlich saubere, Substanz kann zur endgültigen Reinigung aus Eisessig umkristallisiert werden. Die entstehenden nadelförmigen, roten Kristalle werden nach dem Abfiltrieren ebenfalls mehrmals in destilliertem Wasser digeriert, um die noch anhaftende Essigsäure auszuwaschen. Die säurefreie Azoverbindung wird abgesaugt und bei 80°C im Trockenschrank getrocknet.

Fp: : 141-143°C
 Ausbeute : 16 g = 46,2 % d.Th.
 Analyse : C in % H in % N in %
 Th.: 62,40 4,94 12,18
 Gef.: 62,23 5,01 12,24

5.3.1.3. 9-Amino-julolidin $\cdot \frac{3}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$ /28/

3,46 g (0,01 Mol) 9-(2,5-Dichlorphenylazo)-julolidin werden mit etwa 10 g Raney-Nickel und 70 ml 96%igem Äthanol in den Druckbehälter gegeben. Dann wird das Gefäß mehrmals evakuiert, mit Stickstoff und schließlich mit Wasserstoff gespült. Anschließend wird die Reaktionsmischung unter 8 bar Wasserstoffdruck bei 85°C 90 min lang geschüttelt. Man kühlt den Autoklaven durch Umpumpen von kaltem Wasser auf Zimmertemperatur ab, prüft am Manometer den Wasserstoffverbrauch, gießt die Reaktionslösung unter Luftausschluß durch das Auslaßventil in eine D5-Stickstoff-fritte und saugt den Katalysator ab. Das Filtrat wird im Schlenkrohr mit 1,12 ml (0,02 Mol) konzentrierter Schwefelsäure in 8 ml Äthanol versetzt und das Lösungsmittel unter Rühren mit einem Magnetührer und Wasserstrahlvakuum bei 50-60°C bis zur Trockne abgezogen. Man gibt 50 ml sauerstofffreies Wasser zu und versucht den Rückstand zu lösen. Das Halbsulfat des bei der katalytischen Reduktion entstandenen 2,5-Dichloranilins ist wasserunlöslich und wird mit einer Stickstofffritte vom gelösten 9-Amino-julolidinsulfat abgesaugt. Das Filtrat wird wieder bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit etwa 50 ml heißem, sauerstofffreiem Äthanol unter Rückfluß aufgelöst und die abgekühlte Lösung bei Raumtemperatur bis auf etwa 20 ml eingeengt. Die bereits beginnende Kristallisation kann durch Einfrieren mit flüssigem Stickstoff und langsamem Auftauen in der Gefriertruhe bei -18°C über Nacht vervollständigt werden. Die feinkristalline, weiße Substanz wird unter Stickstoff abgesaugt, mit Äther gewaschen und am Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Es liegt das Salz 9-Amino-julolidin $\cdot \frac{3}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$ vor.

Fp. : 130-133°C

Ausbeute: 2,1 g = 62,7 % d. Th.

Analyse :	C in %	H in %	N in %
Th.	43,10	5,67	8,36
Gef.	42,37	5,97	8,38

5.3.2. 4-Amino-2,5-dimethyl-N,N-dimethylanilin $\cdot\frac{3}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$

Die Verbindung wird aus 2,5-Dimethyl-N,N-dimethylanilin von der Firma Eastman Kodak über die Zwischenstufe 4-(2,5-Dichlorphenylazo)-2,5-dimethyl-N,N-dimethylanilin hergestellt.

5.3.2.1 4-(2,5-Dichlorphenylazo)-2,5-dimethyl-N,N-dimethylanilin

Die Diazotierung erfolgt in gleicher Weise wie bei der Darstellung des 9-(2,5-Dichlorphenylazo)-julolidins.

Kupplung:

Die filtrierte, klare Diazoniumsalzlösung wird unter starkem Rühren bei 0-5°C zu einer Lösung von 14,9 g (0,1 Mol) 2,5-Dimethyl-N,N-dimethylanilin in 10 ml konzentrierter Salzsäure und 50 ml Wasser getropft. Zu der entstehenden lachsroten Lösung gibt man solange Natriumacetat, bis die Substanz ausfällt. Das Gemisch aus Azofarbstoff und Natriumacetat wird mehrmals mit Wasser digeriert und dann abfiltriert. Ist das Waschwasser neutral, kann die Substanz an der Luft getrocknet werden. Dieses Rohprodukt läßt sich aus Eisessig mit Wasser gut umfällen. Die neutralgewaschene Verbindung wird aus Äthanol umkristallisiert und an der Luft getrocknet. Es entstehen feine, lachsrote Kriställchen.

Fp. : 123-126°C

Ausbeute: 19g = 59 % d. Th.

Analyse :	C in %	H in %	N in %
Th. :	59,4	5,28	13,04
Gef.:	60,13	5,45	12,03

5.3.2.2. 4-Amino-2,5-dimethyl-N,N-dimethylanilin $\cdot \frac{3}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$

Die katalytische Reduktion von 3,22g (0,01 Mol) der Azoverbindung erfolgt auf die gleiche Weise wie bei 9-Amino-julolidin. Es wird ebenfalls das Salz mit $\frac{3}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ ausgefällt. Die Kristallisation kann vor dem Einfrieren mit wenig Äther ausgelöst werden. Es entsteht ein weißes, feinkristallines Salz.

Fp. : 210 - 215°C

Ausbeute: 1,8g = 57,9 % d. Th.

Analyse: C in % H in % N in %

Th.: 38,6 6,11 9,0

Gef.: 38,22 6,53 8,93

5.3.3. 4-Amino-2,5-dimethyl-N,N-diäthylanilin $\cdot \frac{3}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$

Die Verbindung wird aus 2,5-Dimethylanilin über die Zwischenstufen 2,5-Dimethyl-N,N-diäthylanilin und 4-(2,5-Dichlorphenylazo)-2,5-dimethyl-N,N-diäthylanilin hergestellt.

5.3.3.1. 2,5-Dimethyl-N,N-diäthylanilin /28/

Eine Mischung aus 60,6g (0,5 Mol) 2,5-Dimethylanilin, 164g (1,05 Mol) Äthyljodid, 63,5g (0,6 Mol) Natriumkarbonat, 400 ml Äthanol und 100 ml Wasser wird 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird der Alkohol unter vermindertem Druck abdestilliert. Dann gibt man 400 ml Wasser zu und extrahiert das Produkt mit 250 ml Äther. Man wäscht mit Wasser, trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat und zieht den Äther ab. Das zurückbleibende Öl wird unter vermindertem Druck destilliert.

Kp. : 92-94°C

Ausbeute: 33g = 37,3 % d. Th.

Analyse: C in % H in % N in %

Th. : 81,4 10,7 7,9

Gef.: 81,05 10,4 8,32

5.3.3.2. 4-(2,5-Dichlorphenylazo)-2,5-dimethyl-N,N-diäthylanilin

Die Darstellung erfolgt analog der Synthese von 4-(2,5-Dichlorphenylazo)-2,5-dimethyl-N,N-dimethylanilin. Es werden 17,7g (0,1 Mol) 2,5-Dimethyl-N,N-diäthylanilin umgesetzt. Der entstehende Azofarbstoff bildet nach der Umkristallisation aus Äthanol dunkelrote, nadelförmige Kristalle.

Fp. : 88-91°C

Ausbeute: 23g = 65,7 % d. Th.

Analyse :	C in %	H in %	N in %
Th. :	61,7	6,0	12,0
Gef.:	62,39	6,15	11,88

5.3.3.3. 4-Amino-2,5-dimethyl-N,N-diäthylanilin· $\frac{3}{2}$ H₂SO₄

3,5g (0,01 Mol) der Azoverbindung werden auf die bereits beschriebene Methode katalytisch reduziert und vom entstehenden 2,5-Dichloranilin auf die bekannte Weise abgetrennt. Es wird das Salz mit $\frac{3}{2}$ H₂SO₄ gefällt. Auch kann die Kristallisation mit Äther eingeleitet und in der Gefriertruhe vervollständigt werden. Es entsteht ein weißes, amorphes Pulver.

Fp. : 205-207°C

Ausbeute: 1,6g = 47,2 % d. Th.

Analyse :	C in %	H in %	N in %
Th. :	42,5	6,79	8,27
Gef.:	42,64	6,67	9,21

5.3.4. 4-Amino-2-methyl-N,N-dimethylanilin·2 HCl

Die Verbindung wird aus N,N-Dimethyl-o-toluidin von der Firma Fluka über die Zwischenstufe 4-(2,5-Dichlorphenylazo)-2-methyl-N,N-dimethylanilin hergestellt.

5.3.4.1. 4-(2,5-Dichlorphenylazo)-2-methyl-N,N-dimethylanilin

Die Diazotierung von 2,5-Dichloranilin und die Azokupplung mit 13,5g (0,1 Mol) N,N-Dimethyl-o-toluidin erfolgt auch hier analog

der Synthese von 4-(2,5-Dichlorphenylazo)-2,5-dimethyl-N,N-dimethylanilin. Nach dem Ausfällen mit Natriumacetat werden 500 ml Wasser dazugegeben, um das überschüssige Natriumacetat in Lösung zu bringen.

Dann äthert man den gesamten Ansatz zwei- dreimal aus. Die vereinigten Ätherphasen werden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Dann wird der Äther am Rotationsverdampfer abgezogen. Es bleibt eine zähe rotbraune Masse zurück, die in heißem Äthanol gelöst wird. Man engt die Lösung bis auf etwa 20 ml ein, filtriert heiß und friert die erkaltete Lösung mit flüssigem Stickstoff ein. Man erhält ein orangefarbenes Pulver, das an der Luft getrocknet wird.

Fp. : 50,5-52,5°C

Ausbeute: 14,8g = 48 % d. Th.

Analyse :	C in %	H in %	N in %
Th. :	58,5	4,9	13,6
Gef.:	58,37	4,96	13,76

5.3.4.2. 4-Amino-2-methyl-N,N-dimethylanilin · 2HCl

Die katalytische Reduktion von 3,08 g (0,01 Mol) der Azoverbindung wird unter den bekannten Bedingungen durchgeführt. Nach Zugabe von 3 ml (0,03 Mol) konzentrierter Salzsäure wird das Lösungsmittel vollständig abgezogen, mit stickstoffhaltigem Wasser aufgenommen, das Chlorid des 2,5-Dichloranilins abgesaugt, wieder bis zur Trockne eingedampft und schließlich mit wenig Äthanol heiß gelöst. Die erkaltete Lösung wird mit etwa 100 ml Äther versetzt, eingefroren und mehrere Tage in der Gefriertruhe aufbewahrt. Die zuerst gebildete zähe Masse beginnt dann langsam zu kristallisieren. Nach 1-2 Wochen erhält man große nadelförmige Kristalle. Die Substanz wird mit einer Stickstofffritte abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Fp. : 98-102°C

Ausbeute: 1,1 g = 49,4 % d. Th.

Analyse :	C in %	H in %	N in %
Th. :	48,9	7,17	12,56
Gef.:	47,12	7,69	11,79

5.3.5. 4-Amino-3,5-dimethyl-N,N-dimethylanilin . HCl

Die Verbindung wird aus Essigsäureanhydrid und Mesityloxid über die Zwischenstufen 2,4,6-Trimethyl-pyryliumperchlorat, 3,5-Dimethyl-N,N-dimethylanilin und 4-Nitroso-3,5-dimethyl-N,N-dimethylanilin hergestellt.

5.3.5.1. 2,4,6-Trimethyl-pyryliumperchlorat /29/

Man läßt unter Rühren und sorgfältiger Eiskühlung zu 300 g Essigsäureanhydrid langsam 180 g 60%ige Perchlorsäure tropfen. Zu dieser Lösung gibt man 98 g (1 Mol) Mesityloxid, versetzt nochmal mit 200 g Essigsäureanhydrid und erhitzt die Flüssigkeit 30 min lang auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen saugt man die Kristallmasse ab, wäscht mit Eisessig, Äthanol und schließlich mit Äther. Die an der Luft getrocknete Substanz wird aus Wasser umkristallisiert.

Fp. : 242 - 244°C

Ausbeute: 98 g = 44 % d. Th.

5.3.5.2. 3,5-Dimethyl-N,N-dimethylanilin /28/

Man suspendiert 44,5 g (0,2 Mol) des Perchlorats in etwa 100 ml Äther und fügt langsam eine Lösung von 22,5 g (0,5 Mol) Dimethylanilin in 20 ml Äther hinzu. Gegen Ende des Prozesses verschwinden alle festen Teile und die Reaktionsmischung besteht dann aus zwei Flüssigkeitsschichten. Man trennt die Schichten mit dem Scheidetrichter, wäscht die ätherische Phase mit Wasser und trocknet sie mit Natriumkarbonat. Nach dem Abziehen des Äthers erhält man eine ölige, braune Flüssigkeit, die unter vermindertem Druck destilliert wird.

Kp. : 222-224°C

Ausbeute: 16 g = 53,7 % d. Th.

5.3.5.3. 4-Nitroso-3,5-dimethyl-N,N-dimethylanilin

Eine Lösung von 14,9 g (0,1 Mol) 3,5-Dimethyl-N,N-dimethylanilin, 100 ml Wasser und 25 ml konzentrierter Salzsäure wird auf 0°C

gekühlt. Dazu läßt man langsam eine Lösung von 6,9 g (0,1 Mol) Natriumnitrit in 20 ml Wasser tropfen. Die Temperatur soll dabei zwischen 0 und 5°C bleiben. Die Mischung wird 30 min gerührt. Der entstehende gelbe Feststoff wird mit einer Glasfilternutsche abgesaugt. Die noch feuchte Substanz wird unter starkem Rühren in etwa 100 ml Wasser suspendiert und dann mit Ammoniak-Wasser alkalisch gemacht. Man rührt bei 0°C so lange, bis ein grüner Feststoff entsteht. Das Produkt wird abgesaugt und aus Äther oder Äthanol umkristallisiert. Die kalt abgesaugten Kristalle werden mit gekühltem Äthanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Fp. : 103 - 104°C

Ausbeute: 9,8 g = 55 % d. TH.

Analyse :	C in %	H in %	N in %
Th. :	67,4	7,87	15,74
Gef.:	67,9	8,41	15,81

5.3.5.4. 4-Amino-3,5-dimethyl-N,N-dimethylanilin.HCl

Die katalytische Reduktion von 3,56g (0,02 Mol) 4-Nitroso-3,5-dimethyl-N,N-dimethylanilin in 70 ml Äthanol wird auf die gleiche Weise durchgeführt, wie die Reduktion der Azoverbindungen. Die Reaktion ist bei einem Wasserstoffdruck von 5 bar und bei 80°C nach etwa einer Stunde beendet. Nach dem Erkalten der Lösung und dem Absaugen des Katalysators wird die Reaktionslösung im Schlenkrohr bis auf etwa 20 ml eingeeengt und mit 2 ml (0,02 Mol) konzentrierter Salzsäure in 8 ml Äthanol versetzt. Dazu gibt man etwa 100 ml Äther, friert die Mischung mit flüssigem Stickstoff ein und läßt sie über Nacht in der Gefriertruhe auftauen. Es entstehen weiße, nadelförmige Kristalle, die mit der Stickstofffritte abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet werden.

Fp. : 210 - 213°C

Ausbeute: 3,4 g = 85 % d. Th.

Analyse :	C in %	H in %	N in %
Th. :	59,9	8,47	13,96
Gef.:	60,73	8,99	13,69

5.3.6. 4-Amino-3,5-dimethyl-N,N-diäthylanilin·HCl

Die Verbindung wird aus 3,5-Dimethylanilin über die Zwischenstufen 3,5-Dimethyl-N,N-diäthylanilin und 4-Nitroso-3,5-dimethyl-N,N-diäthylanilin hergestellt.

5.3.6.1. 3,5-Dimethyl-N,N-diäthylanilin /28/

Die Umsetzung von 60,6 g (0,5 Mol) 3,5-Dimethylanilin, 164 g (1,05 Mol) Äthyljodid, 63,5 g (0,6 Mol) Na_2CO_3 , 400 ml Äthanol und 100 ml H_2O erfolgt analog der Darstellung des 2,5-Dimethyl-N,N-diäthylanilins.

Kp₁₂ : 116 - 119°C

Ausbeute: 70 g = 79 % d. Th.

5.3.6.2. 4-Nitroso-3,5-dimethyl-N,N-diäthylanilin /28/

14,4 g (0,1 Mol) 3,5-Dimethyl-N,N-diäthylanilin werden unter gleichen Bedingungen nitrosiert, wie 3,5-Dimethyl-N,N-dimethylanilin. Es entsteht ebenfalls eine grüne kristalline Substanz.

Fp. : 102 - 104°C

Ausbeute: 11 g = 53,5 % d. Th.

Analyse :	C in %	H in %	N in %
Th. :	70,0	8,74	13,6
Gef.:	70,0	8,1	13,2

5.3.6.3. 4-Amino-3,5-dimethyl-N,N-diäthylanilin · HCl

4,1 g (0,02 Mol) 4-Nitroso-3,5-dimethyl-N,N-diäthylanilin werden unter den gleichen Bedingungen reduziert, wie die N,N-Dimethyl-Verbindung. Es wird ebenfalls das Monochlorid gefällt.

Fp. : 262 - 264°C

Ausbeute: 3,7 g = 81 % d. Th.

Analyse:	C in %	H in %	N in %
Th. :	63,0	9,20	12,25
Gef.:	62,76	9,84	12,28

5.3.7. 4-Amino-3-methyl-N,N-dimethylanilin · HCl

Die Verbindung wird aus N,N-Dimethyl-m-toluidin von der Firma Fluka über die Zwischenstufen 4-Nitroso-3-methyl-N,N-dimethylanilin hergestellt.

5.3.7.1. 4-Nitroso-3-methyl-N,N-dimethylanilin

Die Nitrosierung von 14,5 g (0,1 Mol) N,N-Dimethyl-o-toluidin wird wieder unter den bekannten Bedingungen durchgeführt. Man erhält ebenfalls grüne, nadelförmige Kristalle.

Fp. : 89,5 - 90,5°C

Ausbeute: 10,7 g = 65 % d. Th.

Analyse :	C in %	H in %	N in %
Th. :	65,85	7,31	17,07
Gef.:	65,91	7,28	17,01

5.3.7.2. 4-Amino-3-methyl-N,N-dimethylanilin · HCl

Die katalytische Reduktion von 1,64 g (0,01 Mol) 4-Nitroso-3-methyl-N,N-dimethylanilin wird auf die übliche Weise durchgeführt. Man fällt das Monochlorid mit 1 ml konzentrierter Salzsäure in 5 ml Äthanol. Um eine vollständige Ausfällung zu erreichen, müssen etwa 100 ml sauerstofffreier Äther zugegeben werden. Man erhält einen weißen, nadeligen Niederschlag.

Fp. : 170 - 172°C

Ausbeute: 1,4 g = 75 % d. Th.

Analyse :	C in %	H in %	N in %
Th. :	57,9	8,04	15,01
Gef.:	56,5	8,17	14,67

5.3.8. 5-Amino-2-dimethylamino-benzolsulfonsäure, Na-Salz·HCl·H₂O

Die Verbindung wird aus dem Natriumsalz der 5-Nitro-2-chlor-benzolsulfonsäure über die Zwischenstufe 5-Nitro-2-dimethylamino-benzolsulfonsäure, Na-Salz · 2H₂O, hergestellt.

5.3.8.1. 5-Nitro-2-dimethylamino-benzolsulfonsäure, Na-Salz·2H₂O/30/

Man erhitzt 26 g (0,1 Mol) des Natriumsalzes der 5-Nitro-2-chlor-benzolsulfonsäure mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 11,2 g (2,5 Mol) Dimethylamin 8 Stunden lang auf 120 - 130°C. Nach dem Erkalten erhält man eine grünlich gelbe Masse, die in Wasser leicht löslich ist. Man setzt Soda zu und entfernt das überschüssige Dimethylamin mit Hilfe der Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch. Beim Erkalten kristallisiert das wasserhaltige Natriumsalz in feinen, gelben Nadeln. Man kann aus einem Gemisch von Dioxan und Wasser oder aus Äthanol umkristallisieren. Die Substanz wird an der Luft getrocknet.

Fp. : 282 - 285°C

Ausbeute: 23,4 g = 77 % d. Th.

Analyse :	C in %	H in %	N in %
Th. :	31,6	4,27	9,21
Gef.:	31,5	4,06	8,84

5.3.8.2. 5-Amino-2-dimethylamino-benzolsulfonsäure, Na-Salz·HCl·H₂O

Man löst 3,04 g (0,01 Mol) der Nitroverbindung in 70 ml Äthanol und reduziert in der angegebenen Weise mit 8 bar Wasserstoffdruck und 10 g Raney-Nickel bei 80°C. Nach 90 min ist die Reaktion beendet. Man saugt den Katalysator unter Luftausschluß ab, engt die Lösung im Schlenkrohr ein und gibt 1 ml konzentrierte Salzsäure in 5 ml Äthanol zu. Es fallen sofort weißglänzende Blättchen aus. Zum vollständigen Auskristallisieren wird das Schlenkrohr über Nacht in der Gefriertruhe aufbewahrt. Man saugt den Niederschlag ab und trocknet ihn im Vakuum bei Raumtemperatur.

Fp. : 254 - 257°C

Ausbeute: 2,1 g = 72 % d. Th.

Analyse :	C in %	H in %	N in %
Th. :	32,9	4,79	9,58
Gef.:	34,23	4,51	9,11

5.3.9. 5 Amino-2-diäthylamino-benzolsulfonsäure.HCl

Die Verbindung wird aus dem Natriumsalz der 5-Nitro-2chlor-benzolsulfonsäure über die Zwischenstufe 5-Nitro-2-diäthyl-amino-benzolsulfonsäure, Na-Salz $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, hergestellt.

5.3.9.1. 5-Nitro-2-diäthylamino-benzolsulfonsäure, Na-Salz $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Man erhitzt 26 g (0,1 Mol) des Natriumsalzes der 5-Nitro-2-chlor-benzolsulfonsäure in 100 ml Wasser mit 18,2 g (2,5 Mol) Diäthylamin acht Stunden unter Rühren und Rückfluß auf 150-170°C. Nach dem Erkalten setzt man Soda zu und entfernt das überschüssige Diäthylamin mit Hilfe der Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch. Die entstandene dunkelrote Lösung wird soweit am Rotationsverdampfer eingeeengt, bis sich ein gelber Feststoff abscheidet. In der Gefriertruhe wird das zähe Öl schließlich völlig fest. Die gelbe, kompakte Masse wird im Mörtel pulverisiert. Man stellt damit eine heißgesättigte, äthanolische Lösung her und gibt nach dem Erkalten etwa die 10-fache Menge Äther zu, um die Substanz auszufällen. Es entsteht ein voluminöser, kristalliner Niederschlag, der abfiltriert und an der Luft getrocknet wird.

Fp. : 145 - 148°C

Ausbeute: 23 g = 69 % d. Th.

Analyse :	C in %	H in %	N in %
Th. :	36,18	5,12	8,43
Gef.:	36,04	4,53	8,56

5.3.9.2. 5-Amino-2-diäthylamino-benzolsulfonsäure $\cdot \text{HCl}$

3,32 g (0,01 Mol) der Nitroverbindung werden unter den gleichen Bedingungen reduziert wie bei der 5-Amino-2-dimethylamino-benzol-sulfonsäure. Bei Zugabe von 1 ml konzentrierter Salzsäure in 5 ml Äthanol fällt die Verbindung ebenfalls sofort aus. Man saugt die weißen Blättchen ab und trocknet sie bei Raumtemperatur im Vakuum.

Fp. : 265 - 268°C

Ausbeute: 2,2 g = 78,5 % d. Th.

Analyse :	C in %	H in %	N in %
Th. :	42,9	6,07	9,9
Gef.:	43,46	5,86	9,79

6. Zusammenfassung

Es wurde die Kinetik und der Mechanismus der Reaktion von Chinondiimin mit den Antioxidantien Hydrazin, Hydroxylamin, Ascorbinsäure und Sulfit an einer größeren Anzahl von p-Phenylendiaminderivaten im pH-Bereich von 4 - 8 untersucht. Da die herkömmlichen präparativen Verfahren stets für die Messungen unbrauchbare Substanzen lieferten, mußten Methoden zur Herstellung geeigneter Verbindungen entwickelt werden.

Die kinetischen Messungen und die Aufnahme von Spektren wurden spektralphotometrisch und mit Hilfe einer Strömungsapparatur durchgeführt. Die untersuchten Reaktionen verliefen nach Zeitgesetzen 1. oder 2. Ordnung.

Ascorbinsäure reduziert das Chinondiimin zunächst zum Semichinon und erst in einem zweiten Schritt zum unoxidierten p-Phenylendiaminderivat. Demgegenüber bildet sich mit Sulfit eine N-Sulfonsäure als Zwischenverbindung, die in Wasser unter Rückbildung des p-Phenylendiaminderivats nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung zerfällt.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten konnte bei Hydrazin und Hydroxylamin mit der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten erfolgen. Bei Ascorbinsäure und Sulfit wurden die Versuchsbedingungen so gewählt, daß ein Reaktionspartner jeweils im Überschuß vorhanden war. Der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Chinondiimin mit der Ascorbinsäure bzw. mit Sulfit konnte so immer eine Reaktion Pseudo 1. Ordnung zugrunde gelegt werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten waren nicht oder nur gering vom pH-Wert abhängig. Bei den Reduktionen mit Hydrazin, Ascorbinsäure und Sulfit stieg die Reaktionsgeschwindigkeit bei

höheren pH-Werten etwas an, während sie bei Hydroxylamin wieder langsamer wurde.

Die Bildungsgeschwindigkeit des Semichinons bei der Ascorbinsäure und die Zerfallgeschwindigkeit der Zwischenverbindung bei Sulfit sind praktisch pH-unabhängig.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten zeigten daneben eine Abhängigkeit von der Art der Substituenten am Stickstoff und von der Zahl der Methylgruppen am Benzolring der Chinondiimine. Die Reaktionen verliefen im allgemeinen umso langsamer, je stärker der positive induktive Effekt der Substituenten war. Das Chinondiimin des 4-Amino-N,N-dimethylanilins reagierte immer am schnellsten, das des 4-Amino-3,5-dimethyl-N,N-diäthylanilins und des 9-Aminojulolidins immer am langsamsten.

Die Brauchbarkeit von Antioxidantien in der Praxis hängt nicht nur von den Eigenschaften dieser Reduktionsmittel, sondern auch vom Reduktionsverhalten der verschiedenen Chinondiimine ab, da eine zu schnelle Reduktion die Farbkupplung verhindert. Ein optimaler Schutz gegen die Autoxidation der p-Phenylendiaminderivate ohne Beeinträchtigung der Farbbildung ist also nur durch eine geeignete Kombination von Entwickler und Reduktionsmittel zu erreichen.

Literaturverzeichnis

1. L.K.J. Tong und M.C. Glesmann,
J. Am. Chem. Soc. 79 583 (1957)
2. J. Eggers, Z. Elektrochem. 60, 987 (1956)
3. J.E. Lu Valle, D.B. Glass und A. Weissberger
J. Am. Chem. Soc. 70, 2223 (1948)
4. J. Eggers und H. Frieser, Z. Elektrochem.,
60, 372 (1956)
5. L.K.J. Tong und M.C. Glesman, J. Am. Chem.
Soc. 78, 5827 (1956)
6. L.K.J. Tong und M.C. Glesman, Phot. Sci. and
Engng. 8, 319 (1964)
7. R.C. Baetzold und L.K.J. Tong,
J. Am. Chem. Soc. 93, 1347 (1971)
8. E. Pelizetti und J. Saini, J. Phot. Sci. 22,
49 (1974)
9. E. Schlotter, Zulassungsarbeit, Universität Erlangen (1974)
10. P. Schmidt, Zulassungsarbeit, Universität Erlangen (1975)
11. R. Göhl, Zulassungsarbeit, Universität Erlangen (1975)
12. L.K.J. Tong, M.C. Glesman und R.L. Bent,
J. Am. Chem. Soc. 82, 1988 (1959)
13. R. Gerbaux, Bull. Soc. Chim. Belge 58, 498 (1949)
14. K. Meyer und H. Ulbricht, Z. wiss. Phot. 45, 222 (1950)
15. K.H. Bauer, J. für prakt. Chem. 6, 65 (1958)
16. R.W. Henn, J.F. Tinker und H.L. Fielding,
Phot. Sci. and Engng. 4, 167 (1960)
17. H. Hartridge und F.J.W. Roughton,
Proc. Roy. Soc. A.104, 376 (1923)
18. G. Loos, Diplomarbeit, Universität Erlangen (1972)
19. Küster-Thiel-Fischbeck, Logarithmische Rechentafeln,
94. - 99. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin
1965, 147 (1965)
20. K. Meyer und W. Brune, Z. wiss. Phot. 46, 174 (1951)
21. H. Bürger, Zulassungsarbeit, Universität Erlangen (1974)
22. J. Kerber, Zulassungsarbeit, Universität Erlangen (1975)

23. W. Jaenicke und H. Hoffmann, Ber. Bunsenges.
physik. Chem. 66, 814 (1962)
24. A. Wohl und F. Koch, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 3297 (1910)
25. P. Baumgarten, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 820 (1929)
26. D.B. Glass und A. Weissberger, Org. Synth.
Vol. 26, S. 40 (1946)
27. E. Nolting und E. Kopp, Ber. dtsch. chem. Ges.
38, 3506 (1905)
28. R.L. Bent et al, J. Am. Chem. Soc. 73, 3100 (1951)
29. O. Diels und K. Alder, Ber. dtsch. chem. Ges.
60, 722 (1927)
30. Kalle und Co., DRP 124907
31. Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silber-
halogeniden, Band 2, Autorenkollektiv, Akademische Ver-
lagsgesellschaft Frankfurt/Main 1968
32. D. Buckley, S. Dunstan und H.B. Henbest,
J. Chem. Soc. 1957, 4880

Lebenslauf

Am 26.3.1946 wurde ich, Gerhard Loos, als Sohn des kaufmännischen Angestellten Walter Loos und seiner Ehefrau Annelies, geb. Heitel, in Fürth/Bay. geboren.

Von 1952 bis 1957 besuchte ich in Fürth/Bay. die Volksschule und anschließend das math.-naturwissenschaftliche Gymnasium, wo ich im Sommer 1966 das Abitur ablegte.

Im Herbst des gleichen Jahres begann ich das Studium der Chemie an der Universität Erlangen und erhielt dort im Dezember 1972 das Diplom. Meine Diplomarbeit "Kinetische Untersuchungen zum Mechanismus der oxidativen Farbkupplung substituierter p-Phenylendiamine" führte ich am Institut für Physikalische Chemie I bei Herrn Professor Dr. W. Jaenicke aus. Anschließend entstand die vorliegende Arbeit.

Im Mai 1972 heiratete ich Fräulein Christina Redwitz.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990